



TITLE:

# ネマティック液晶ゲルのソフト弾性構造

AUTHOR(S):

内田, 就也

---

CITATION:

内田, 就也. ネマティック液晶ゲルのソフト弾性構造. 物性研究 2003, 80(4): 554-592

ISSUE DATE:

2003-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97574>

RIGHT:

# ネマティック液晶ゲルのソフト 弾性構造<sup>1</sup>

東北大学大学院理学研究科 内田就也

(2003 年 6 月 10 日受理)

液晶高分子ゲルは、液晶の持つ方向自由度とゲルの弾性変形の結合によるユニークな力学的性質を示す。中でもネマティック相にある液晶ゲルは、シア変形に対する応力が一定条件下でゼロになるソフト弾性を示す。本稿ではこれを可能にする相関構造を特定し、配向の乱れた液晶ゲルで見られるソフト大変形を説明する。また、この乱れの原因として、非平衡状態で生成されたゲルのネットワーク構造に凍結されたランダム応力を取り上げる。さらに方向自由度を縮約した有効弾性自由エネルギーの解析により、歪みの自発的な対称性の破れからソフトモードが生じることが一般的に示される。その応用として相分離に伴うパターン形成を議論する。

## 1 イントロダクション

### 1.1 柔らかさの多様性と液晶ゲル

液晶ゲルは液晶性を持つ高分子からなるゲルである。液晶や高分子、ないしゲルは、膜、コロイド、ガラスなどとともに、ソフトマターの代表的な例に数えられている。ソフトマターという言葉で括られる物質の範囲は必ずしも一定ではないが、それらの共通点として、原子スケールに比べて相当大きい（場合によっては巨視的な）内部構造を持ち、外場によってその構造が容易に変形する、ということがよく挙げられる。構造を支えるものはさまざまなタイプの（一般化された意味での）弾性である。例えば液晶は異方的な形の分子からなる液体であるが、方向自由度や低次元結晶秩序に伴う並進自由度を持っており、その空間的変調が自由エネルギーの変化を生じる。界面活性剤の 2 次元的集合体である膜の形態は、曲げ変形に対する弾性に支配されている。また、絡まりあった多数の高分子鎖を含む液体の巨視的力学応答は粘弾性的、すなわち絡まり合いがほどけるのに比べて短い時間スケールでは固体的である。鎖同士を結合して絡まり合いがほどけないようにしたものが高分子ゲルまたはゴムであり、これは狭義の弾性（3 次元的な並進自由度が担う）を持つ。しかしその弾性率は結晶性固体に比べるとはるかに小さい。これはゲルやゴムを構成する高分子鎖がランダムコイル状態にあり、巨視的な弾性に寄与するものが鎖を構成する原子間の結合エネルギーではなく鎖全体の形状のエントロピーであることによる。換言すれば弾性自由エネ

<sup>1</sup> 本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

ルギーを担う構造単位が大きいことが柔らかさを生んでいる。このようにソフトマターの柔らかさには多様なものがあるが、異なる種類の自由度を持つ複数の物質を組み合わせることによって、新しいタイプの柔らかさが生じることもある。本稿で扱う液晶ゲルはその 1 つの例である。これは液体の液晶と同様の長距離方向秩序と高分子ゲルの固体性を合わせ持つ物質であるが、その力学応答は通常の液晶とゲルの中間に位置するユニークなものであることが最近の研究によって分かって来た。特に液晶秩序が空間的に乱れたポリドメインと呼ばれる系は、通常のゲルの応答に比べてほとんどゼロの力で大変形させることができる。これは以下に述べるように、ゲルの変形モードが、液晶の持つ Goldstone モードと結合してソフト化していることから説明できる。またこのソフト弾性は、高分子ゲルに特有の凍結されたランダム性を浮き彫りにする。本稿では筆者らによる空間的に不均一な系の解析 [1, 2, 3, 4] を中心に、液晶ゲルのソフト弾性について紹介する。以下この節では液晶および高分子ゲルに関する基本的な事柄をまとめる。

## 1.2 ネマティック液晶の相転移と Frank 弾性

液晶は光学的異方性を示す液体であり、異方的な形状を持つ分子から成っている。これらの分子は高温、低密度ではばらばらの向きを向いており巨視的には等方的な液体としてふるまうが、低温、高密度では長距離方向秩序を持つネマティック相に転移する。さらに低温、高密度では棒状分子の場合は分子が層状に整列して準 1 次元的結晶秩序を持つ（層法線ベクトルの相関がべき乗的に減衰する）スメクティック相、平板状分子の場合は 1 次元液体の柱が整列して 2 次元結晶となったコラムナー相を取ることが可能である。また旋光性を持つ分子はこれらの相に、巨視的なピッチを持つらせん構造を導入する。以下この節では、ネマティック低分子液晶に限って液晶の弾性を説明する。

### 等方ネマティック相転移

低分子液晶の等方相からネマティック相への転移のモデルとしては、Onsager の剛体棒モデル [5] や Maier-Saupe の平均場モデル [6] がよく知られている。前者は剛体棒間に排除体積相互作用だけを仮定し、分子の整列に伴う配位エントロピーの変化を 2 体レベルで評価するものである。後者は棒状分子からなる理想気体のエントロピーに、分子整列を引き起こす現象論的な平均場相互作用を付け加えたものである。これらのモデルは複雑な構造を持つ液晶高分子にも拡張されているが、本稿の目的に対しては、最も現象論的なアプローチとして、de Gennes [7] が導入した Ginzburg-Landau モデルを用いるのが適当である。このモデルにおける秩序変数は、各々の棒状分子の向きを表す単位ベクトルを  $\mathbf{u}$  として、

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{d}{d-1} \left( \langle u_i u_j \rangle_{\mathbf{r}} - \frac{1}{d} \delta_{ij} \right) \quad (1)$$

（以下  $d$  は空間次元、 $\langle \cdots \rangle_{\mathbf{r}}$  は  $\mathbf{r}$  の近傍にある分子にわたる粗視化平均）によって定義されるテンソルである。ここで  $\mathbf{u}$  の平均ではなく 2 次のモーメントを用いる理由は、頭尾の

区別がない棒状分子に対しては  $\mathbf{u}$  と  $-\mathbf{u}$  が物理的に同等で  $\mathbf{u}$  の平均が意味を持たないことによる（現実の分子には頭尾の区別があるがほとんどの場合その差は小さく、ネマティック相は極性を持たない：  $\langle \mathbf{u} \rangle = 0$ ）．  $\delta_{ij}/d$  を差し引いているのは等方相で  $Q_{ij} = 0$  とするためである．完全に分子の向きが揃った場合には  $Q_{ij}$  の主値は最大値 1 を取る．より一般の形状を持つ剛体状分子に対しては分子の慣性主軸を  $\mathbf{u}^{(1)}, \mathbf{u}^{(2)}, \dots, \mathbf{u}^{(d)}$  として

$$q_{ij}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) = \frac{d}{d-1} \left( \left\langle u_i^{(\alpha)} u_j^{(\beta)} \right\rangle_{\mathbf{r}} - \frac{1}{d} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \right)$$

なる 1 組の 2 階テンソルを定義することができる．簡単な考察により、これらの自由度は、トレースが 0 の単一の対称テンソル  $Q_{ij}(\mathbf{r})$  と等価であることが示される [8]．こうして 3 次元系は一般に 5 個の独立な自由度を持つが、 $Q_{ij}$  が (1) で与えられる単軸的ネマティック相ではその内 3 個が残る．以下では特に断らない限り単軸性を仮定するものとし、2 軸性ネマティック相については第 5 節で別に考察する．空間的に均一な系の Landau 自由エネルギーは  $Q_{ij}$  の 4 次までで

$$f_{hom}(Q) = \frac{A}{2} \text{Tr} Q^2 + \frac{B}{3} \text{Tr} Q^3 + \frac{C}{4} (\text{Tr} Q^2)^2, \quad A = a(T - T_0) \quad (2)$$

の形になる．一般に 3 次の係数は 0 でないため相転移は 1 次転移となり、 $T_0$  は等方相から温度を下げて行ったときの不安定化点を与える．ただし 2 次元系においては 3 次の項は恒等的に 0 であるため、2 次転移となる．不均一な系の自由エネルギーは、(2) に空間勾配項を加えて、

$$F_L = \int d\mathbf{r} [f_{hom}(Q(\mathbf{r})) + f_F(\nabla Q(\mathbf{r}))] \quad (3)$$

$$f_F = \frac{L}{2} (\partial_i Q_{jk})^2 + \frac{L'}{2} (\partial_i Q_{ji})^2 \quad (4)$$

の形となる（以下では特に断らない限り重複添字についての和の規約を用いる）．空間勾配項  $f_F$  は Frank 弾性エネルギーと呼ばれ、液晶の長距離方向秩序を支える項である．以下では簡単のためいわゆる 1 定数近似  $L' = 0$  を用い、

$$f_F = \frac{L}{2} (\nabla Q)^2 = \frac{L}{2} (\partial_i Q_{jk})^2 \quad (5)$$

とする．

### ディレクターと位相的欠陥

相転移点より十分低い温度では考慮すべき自由度の数は減る．配向テンソル  $Q_{ij}$  の主値の内、絶対値が最大のものを  $Q_s$  としよう．トレースが 0 であることと単軸性の仮定から、他の主値はすべて  $-Q_s/(d-1)$  である．主値  $Q_s$  に対応する主軸の単位ベクトルを  $\mathbf{n}$  とすれば

$$Q_{ij} = \frac{d}{d-1} Q_s \left( n_i n_j - \frac{1}{d} \delta_{ij} \right) \quad (6)$$

と書ける. スカラー秩序変数  $Q_s$  は分子の整列の度合を表す量であり, ディレクターと呼ばれる  $\mathbf{n}$  は整列方向を表すベクトルである. 自由エネルギーの均一部分  $f_{hom}$  は  $Q_s$  の関数であり, 相転移点より十分低い温度では深い極小を持つため  $Q_s$  のゆらぎは無視できる. こうして自由エネルギー密度は温度のみに依存する  $f_{hom}(Q_s(T))$  と, Frank 弾性項

$$f_F = \frac{K}{2}(\nabla \mathbf{n})^2, \quad K = \left( \frac{2d}{d-1} \right)^2 LQ_s^2 \quad (7)$$

の和として書ける. 一様状態  $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0$  の周りの配向揺らぎは振幅

$$\langle \delta \mathbf{n}(\mathbf{q}) \rangle^2 = \frac{k_B T}{Kq^2}$$

を持つ. 長波長極限で振幅が発散するのは, これが回転対称性の自発的な破れから生じる Goldstone モードであることを反映している.

2次元系の秩序変数は方位角  $\theta$  を用いて

$$\mathbf{n} = (\cos \theta, \sin \theta), \quad Q = Q_s \begin{bmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{bmatrix}$$

と書ける. この系はスピン  $\psi = Q_s(\cos 2\theta, \sin 2\theta)$  を持つ 2次元 XY モデルと等価である.

なお  $\mathbf{n}$  の定義として式 (6) だけでは  $\mathbf{n}$  と  $-\mathbf{n}$  の間の不定性が残ってしまう. より正確には, 同じ  $Q(\mathbf{r})$  を与える配位  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  の内 Frank 弾性自由エネルギーを最小にするものを用いて定義できる. この定義によっても解消されない  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  の不連続点の集合 (位相的欠陥) がしばしば観察される. これは回位 (disclination) と呼ばれ, 3次元では線状, 2次元では点状である. これらは, 配位  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  の連続的変形によって互いに移り変わるものを 1つの同値類として分類される. 点欠陥 (2次元) や端の開いた線欠陥 (端点が系の境界上にある) は, 欠陥の周りを任意の経路に沿って 1周したときの  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  の回転数  $s = \oint d\theta / (2\pi)$  (半整数値を取る) によって分類される.

### 1.3 高分子ゲルの相転移とゴム弾性

高分子ゲルは, 多数の高分子の鎖を結合 (架橋) して網目状の構造を持たせたものであり, 架橋の強さにより物理ゲルと化学ゲルに大別される. 前者は  $k_B T$  と同程度の弱い結合 (例えば水素結合) により架橋されているものを言う. 物理ゲルは温度変化や溶液中における濃度変化によって可逆的に会合・解離するほか, 外力を加えれば流動させることができる. 一方, 共有結合のような強い架橋を持つゲルは化学ゲルと呼ばれる. 化学ゲルは外力に応答して可逆的 (弾性的) に変形し, 歪み率にして数百 % の大変形によってようやく破壊に至ることが多い. 本稿では以下, 化学ゲルを専ら扱うことにし, これを単にゲルと呼ぶ. また架橋点の間では自由に曲がることのできるような柔らかい高分子からなるゲルを考える.

ゲルは通常, 低分子の溶媒を含む状態で生成され, その体積変化は溶媒分子と網目を構成する高分子の親和性及び混合エントロピーで決まる浸透圧により制御される. 一方, 体積変

化を伴わない異方的な変形（シア変形）に対する弾性は、高分子鎖の配位エントロピーの変化に起因し、ゴム弾性と呼ばれる。巨視的に見たゲルは等方的な非晶質固体であり、その弾性自由エネルギーは線形弾性の範囲で

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{K}{2} (\partial_k u_k)^2 + \frac{\mu}{4} \left[ \partial_i u_j + \partial_j u_i - \frac{2}{3} (\partial_k u_k) \delta_{ij} \right]^2 \right\}$$

と書ける。ここに  $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{r})$  は変位ベクトルであり、弾性体を構成する物質要素の変形前の座標を  $\mathbf{r}$ 、変形後の座標を  $\mathbf{R}$  とすれば

$$\mathbf{u} = \mathbf{R} - \mathbf{r}$$

と表される。また  $K$  及び  $\mu$  はバルク及びシア線形弾性率であるが、ゲルにおけるこの2つの応答係数は上述のように異なる起源を持つ。後者は、網目間隔を  $\ell$  とすれば  $\mu \sim k_B T / \ell^3$  と見積もられ、常温、 $\ell \sim 20 \text{ \AA}$  に対して典型的な実測値  $\mu \sim 5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  を得る。これは鉄のシア弾性率の約  $10^{-5}$  倍でしかない。バルク弾性率は、溶媒を含まないゲル（エラストマー）ではシア弾性率に比べてはるかに大きい。一方、適当な温度や pH 値にあるゲルは、含む溶媒の量が異なる2相（膨潤相と収縮相）の間を不連続的に相転移すること。この相転移点の近くではバルク弾性率は小さく、特に2相の違いがなくなる臨界点では0となる。このようにゲルは柔らかく大変形を起こしやすいため、しばしば非線形弾性効果が重要となる。一般に、等方的な弾性体の自由エネルギーは変形勾配テンソル

$$\Lambda_{ij} = \frac{\partial R_j}{\partial r_i}$$

から定義される回転不変量

$$I_1 = \det \Lambda, \quad I_2 = \text{Tr}(\Lambda \cdot \Lambda^T), \quad I_3 = \text{Tr}(\Lambda \cdot \Lambda^T)^2$$

を用いて

$$F = \int d\mathbf{r} f(I_1(\mathbf{r}), I_2(\mathbf{r}), I_3(\mathbf{r}))$$

の形に表すことができる。関数  $f$  の具体的な形を決めるには分子論的なモデルが必要となる。その古典的な例が次に述べるアフィン変形モデルである。

## 1.4 ゲルのアフィン変形モデルとランダム応力

この小節ではゲルの弾性の古典的な理論であるアフィン変形モデル [9] を紹介し、それを用いてゲルに特有の凍結された不均一性を記述する。ゲルの網目構造をつくる高分子鎖の内、隣り合う2つの架橋点を結んでいる部分を部分鎖と呼ぶ。いま各部分鎖の配位は、長さ  $b$  のセグメント  $N$  個から成るランダムウォークで表されると考えよう。すると部分鎖の末端間ベクトル  $\boldsymbol{\rho}$  の平衡分布は

$$P_{eq}(\boldsymbol{\rho}) = \mathcal{N}^{-1} \exp \left( -\frac{d}{2Nb^2} \boldsymbol{\rho}^2 \right)$$

(以下  $\mathcal{N}$  はその場合に応じた規格化因子) で与えられ, したがって各部分鎖は系のエントロピーに対して  $\ln P_{eq}(\boldsymbol{\rho})$  だけ寄与する. 架橋が行われた時点での末端間ベクトルを  $\boldsymbol{\rho}_0$ , その分布を  $P_0(\boldsymbol{\rho}_0)$  としよう. アフィン変形モデルの基本的な仮定は, 各部分鎖がゲルの巨視的な変形に対してアフィンの変形するということである:  $\boldsymbol{\rho} \rightarrow \boldsymbol{\Lambda} \cdot \boldsymbol{\rho}$ . このことから, 変形後の部分鎖 1 本当たりの自由エネルギーは

$$F_{chain} = -k_B T \int d\boldsymbol{\rho}_0 P_0(\boldsymbol{\rho}_0) \ln P_{eq}(\boldsymbol{\Lambda} \cdot \boldsymbol{\rho}_0)$$

となる. このようにゲルの力学的性質は架橋時と平衡時の 2 つの配位アンサンブルによって決まることが重要である. 標準的なアフィン変形理論では初期分布は平衡分布に等しいと仮定している:

$$P_0(\boldsymbol{\rho}_0) = P_{eq}(\boldsymbol{\rho}_0) \quad (8)$$

これより弾性自由エネルギー密度は, 架橋点の数密度を  $\nu_0$  として

$$f_{el} = \frac{k_B T \nu_0}{2} \boldsymbol{\Lambda} : \boldsymbol{\Lambda}$$

となる. 例えば 3 次元で体積一定 ( $\det \boldsymbol{\Lambda} = 1$ ) という条件下の単軸的伸長

$$\boldsymbol{\Lambda} = \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{\lambda} \end{bmatrix}$$

に対しては  $f_{el} = k_B T \nu_0 (\lambda^2/2 + 1/\lambda)$ , 張力は

$$\frac{\partial f_{el}}{\partial \lambda} = k_B T \nu_0 \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right),$$

張力-伸長比曲線は上に凸 ( $\partial^3 f_{el}/\partial \lambda^3 < 0$ ) で, 大変形の極限  $\lambda \gg 1$  では線形になる.

### ランダム応力

ゲルは化学反応や溶媒の流れを伴う非平衡状態において生成されるため, 架橋が行なわれた時点では局所的な力学的つりあいは破れている. したがって, この時点を基準に変形を測るならば, 弾性自由エネルギーには歪みについて 1 次の項

$$F_{el,R} = \mu \int d\mathbf{r} R_{ij} \partial_i u_j \quad (9)$$

が現われる. ここで  $R_{ij}(\mathbf{r})$  は架橋時の状態だけで決まる対称テンソルで, ランダム応力 (または初期応力 [10]) と呼ばれる<sup>2</sup>. このような歪みについて線形な不均一項の評価は, 早くは Cauchy によって中心力 2 体相互作用系を用いて議論されている [11]. 次に見るように,

<sup>2</sup> 正確には  $\mu R_{ij}$  がランダム応力と呼ばれる量だが, ここでは無次元化したものをそう呼ぶ.

アフィン変形理論によれば  $R_{ij}(\mathbf{r})$  を、架橋によってゲルの網目に凍結された歪みと関連づけることができる。いま架橋時の鎖の配位は平衡分布からずれており

$$\langle \rho_{0i} \rho_{0j} \rangle = N b^2 A_{ij}$$

を満たすものとしよう。平衡からのずれ  $R_{ij} = A_{ij} - \delta_{ij}$  は微小で  $\rho_0$  は依然 Gauss 分布に従うとする：

$$P_0(\rho_0) = \mathcal{N}^{-1} \exp \left( -\frac{d}{2Nb^2} \rho_{0i} A_{ij}^{-1} \rho_{0j} \right) \quad (10)$$

すると鎖当たりの自由エネルギーは式 (8) より  $f_{chain} = (k_B T/2) (A_{ij} G_{ij} - \ln \det A)$  となる。歪みに依存しない項を落とし、さらに  $R_{ij}$  のゆるやかな空間変化（鎖サイズより長波長の）を許すと、系の自由エネルギーは

$$F = \frac{k_B T \nu_0}{2} \int d\mathbf{r} (\text{Tr} \mathbf{G} + \mathbf{R} : \mathbf{G})$$

と書ける。ここに  $\nu_0$  は部分鎖の数密度、 $G_{ij}$  は

$$G_{ij} = \Lambda_{ki} \Lambda_{kj}$$

で定義される非線形歪みテンソル [12] である。なおここで  $R_{ij}(\mathbf{r}) = \text{const}$  としたものは形式的には Flory の 2 段階架橋モデル [13] に含まれている。微小変形に対して (11) が現象論の表式 (9) に（定数項を除いて）一致することは、 $G_{ij} = \delta_{ij} + \partial_i u_j + \partial_j u_i + (\partial_i u_k)(\partial_j u_k)$  と展開すれば明らかであり、係数間には  $\mu = k_B T \nu_0$  なる対応関係がある。いま  $R_{ij}$  が単一の相関距離  $\xi_R$  を持つものとして、そのスケールにおいて粗視化を行なうならば、これを次の統計的性質を持つランダム場とみなせる。

$$\langle R_{ij}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (11)$$

$$\langle R_{ij}(\mathbf{r}) R_{ij}(\mathbf{r}') \rangle = \xi_R^d \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left\{ R_I^2 \delta_{ij} \delta_{kl} + R_A^2 \left( \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{d} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \right\} \quad (12)$$

ここで  $R_I$  及び  $R_A$  はランダム応力の等方的（バルク）成分とシアー成分の大きさを表す無次元量である。

### バタフライ散乱

ゲル網目に凍結された静的不均一性は種々の実験において観察されているが、熱揺らぎによる動的不均一性との違いを明らかにする例として、一軸伸長下のゲルからの散乱（密度揺らぎ）がある。一軸伸長下にあるゲルの散乱強度は伸長軸と平行な方向（すなわち伸長が  $x$  軸方向なら  $q_x$  軸上）で極大となることが実験的に知られている。しかし静的不均一性を含まないアフィン変形モデルでは極大は伸長軸と垂直な方向に現れる [14] ため、この散乱は異常バタフライ効果と呼ばれている。凍結された不均一性にこの不一致の原因を求めたのは Bastide ら [15] が最初である。小貫 [16, 17] はアフィン変形理論に架橋点の数密度の



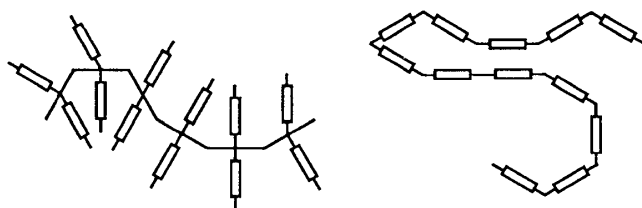


図 1: 側鎖型（左）および主鎖型（右）液晶高分子の概念図.

不均一性を取り入れて異常バタフライパターンが現れることを示した. このモデルでは架橋した状態では静的歪みはないが, 架橋後に膨潤することで架橋点濃度の濃淡が拡大され不均一な歪みが発生する. 一方, 架橋はシアー変形に対する弾性を持たない溶液状態において内部流を伴いつつ行なわれることを考えると, 架橋した時点で鎖の異方的な変形が残っている可能性も考えられる. こうしてできるランダム応力のシアー成分も, 等方的成分と定性的に類似した散乱パターンを生じることが示せる [18].

## 2 ネマティック液晶ゲル

### 2.1 液晶高分子と液晶ゲル

液晶性の低分子基（メソゲン）をユニットとして含む高分子（液晶高分子）は, 温度変化や溶液における濃度変化によって液晶相転移を示す. 液晶高分子の中にはメソゲンのみを連結してできる剛直性の大きいものもあれば, スペーサーと呼ばれる曲がりやすいユニットをメソゲンの間に挟んでできる比較的やわらかいものもある. またメソゲンは直列につなげることもできれば（主鎖型）, 枝分かれした高分子の枝につなげる（側鎖型）こともできる（図 1）いずれの場合でも, 等方相からネマティック相への転移に伴ってメソゲンの方向に長距離相関が生じ, 個々の高分子の形態の異方性が変化する. 方向秩序変数やネマティック相におけるディレクターはメソゲン基の方向の粗視化平均を用いて低分子液晶の場合と同様に定義される. 単軸的な液晶の場合, 等方-ネマティック相転移に伴って高分子はディレクターに平行に伸長する<sup>3</sup>.

液晶高分子を架橋して作られるゲルを液晶ゲルという. これは通常の液晶のような流動性は失っているが, メソゲン基の示す秩序によりネマティック相, スメクティック相などを同定することができる. 液晶ゲルの調製にあたっては, 等方相で架橋を行なって生成したゲルを液晶相に転移させることも, 液晶相にある高分子溶液に架橋を加えることも可能である. いずれの場合もゲルは等方-ネマティック相転移に伴い液晶高分子の形状変化を反映した異方的変形を示す. ただし後者の場合, 架橋を行なったときの方向秩序がゲルの網目構造に記憶され, 液晶相に戻るたびに再現される. これに対し, 前者では架橋が液晶の方向に対して選択的に働くことはない. ここにも, ゲルの性質は架橋時の状態と観測時の状態の 2

<sup>3</sup> 側鎖型高分子ではディレクターに平行に収縮することもあるが, 以下の議論では両者の差異は本質的ではないため伸長の場合を仮定する.

つの状態によって決まるという原則が働いている。液晶相での架橋は形状記憶ゲルなど応用上重要な可能性を持つと思われるが、本稿では専ら、等方相で架橋された液晶ゲルを考察する。

## 2.2 ポリドメイン状態とソフト弾性

液晶ゲルを扱った最初の論文は de Gennes による相転移の現象論 [19] である。そこでは弾性変形と液晶秩序の相互作用を取り入れた Ginzburg-Landau モデルを導入して、空間的に均一な系の性質を議論している。液晶ゲルの最初の合成は 1981 年に Finkelmann ら [20] により、側鎖型の液晶高分子を用いて行なわれた。初期の実験を通して得られた液晶ゲルは白濁しており、 $\mu\text{m}$  スケールの配向不均一性を含むものであった。また、相転移に際して試料全体の自発的変形は観察されなかった。後の事実は、液晶配向が不均一なため局所的な伸長もばらばらの方向に起こり、空間平均した歪みはゼロとなると考えれば理解できる（図 2）。この状態はポリドメイン状態と呼ばれている。またサンプルを引き伸ばしていくと液晶分子は伸長軸の方向に徐々に揃い、伸長比がある値を超えると液晶配向が揃ったほぼ均一かつ透明な状態（モノドメイン状態）になった。外部応力によって誘起されるこの状態変化はポリドメインーモノドメイン転移と呼ばれ、可逆的である。その後、外部応力をかけな

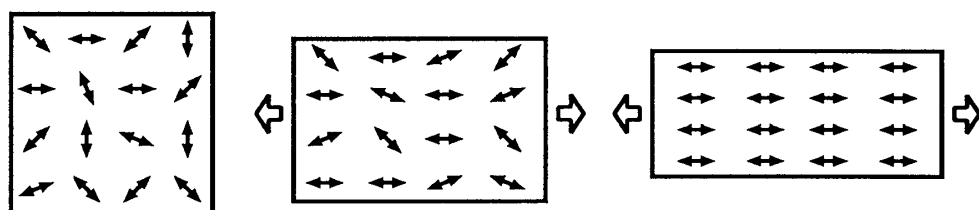


図 2: ポリドメインーモノドメイン転移の概念図。矢印は液晶配向を表す単位ベクトル（ディレクター）。

い自然状態で配向がそろった均一な液晶ゲルを合成する方法が開発された。その一つは、強い磁場をかけて液晶高分子を強制的に配向させた状態で架橋を行なうものである [21]。もう一つの方法 [22] では上述のポリドメインーモノドメイン転移を応用し、弱く架橋したゲルを液晶相において引き伸ばし、配向をそろえたあと架橋を追加してその状態を固定するという 2 段階架橋を行なう。いずれにしても架橋時に配向を強制的に揃えておかない限り、平衡状態はポリドメイン状態になると考えられている。

### 伸長－応力曲線

図 3 に示すのはポリドメインーモノドメイン転移の過程における伸長－応力曲線である。異方性の小さい側鎖型エラストマーの測定結果（左）では、応力が低い一定値に留まるプラトー領域が見られる。プラトーの幅は鎖の異方性の大きさを反映し、転移温度からネマティック相に深く入るほど大きくなっている。異方性の大きい主鎖型エラストマーの測定

結果（右）では、2 倍を超える伸長比に達するまでほとんど完全にソフトな応答が見られている。また、側鎖型エラストマーで、7% 程度の歪みまではほぼ完全なソフト応答を示すもの

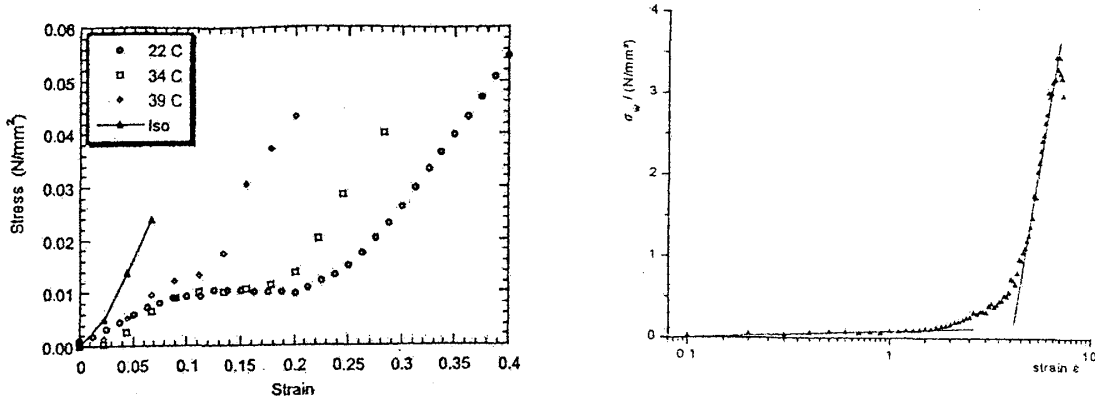


図 3: ポリドメイン-モノドメイン転移の伸長-応力曲線。横軸は伸長比 - 1. (左) シロキサンをベースとする側鎖型液晶エラストマー [23].  $T = 22, 34, 39^\circ\text{C}$  での測定結果 (転移点は  $T_0 = 41^\circ\text{C}$ ). 等方相での伸長-応力曲線 (実線) と比較せよ. (右) 半剛直性のポリエーテルを用いた主鎖型液晶エラストマー [24].

も報告されている [25]. どのような場合にソフトまたはプラトー的な応力曲線が見られるかについての知見は極めて限られている. Clarke と Terentjev [26] は非常に遅い伸長速度 ( $\sim 1\%/\text{day}$ ) では伸長が速い場合 ( $\sim 8\%/\text{min}$ ) に比べてプラトー応力が半分以下になることを示し, 平衡状態ではプラトーが非常に低いものになる可能性を示唆している.

### 偏極光散乱パターン

Clarke らはポリドメイン状態における配向場の構造を調べるため, 薄膜試料を使って偏極光散乱実験を行なった. 薄膜を  $xy$  平面内にあるものとし, 入射光を  $x$  軸方向に, 散乱光を  $y$  軸に偏極させた (HV 散乱). その結果, 図 4 に示すような 4 葉クローバー型散乱パターンが得られた. 散乱強度は  $q_x$  軸及び  $q_y$  軸方向で極大となり, これらの軸上の有限波数にピークを持つ.  $q_y$  軸上のピークがより高く鋭くなっているのは,  $x$  軸に沿って弱い伸長がかけられているためである. 伸長をかけない状態では散乱が強すぎて試料は不透明だった. 薄膜内で配向場は 2 次元的であるとする, 構造因子は

$$I(\mathbf{q}) = \langle |Q_{xy}(\mathbf{q})|^2 \rangle$$

で与えられる [27]. 彼らは観察されたパターンを定性的に再現する実空間構造として  $Q_{xy}(\mathbf{r}) = C_x \sin(q_x x) + C_y \sin(q_y y)$  なる配向場を仮定したが, なぜそのような周期構造が生じるかについては答えていない.

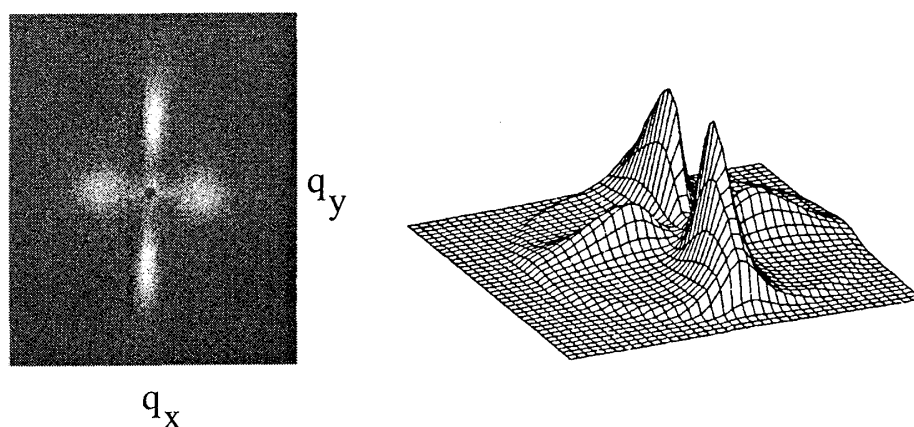


図 4: (左) 偏極光散乱パターン [28] (E. M. Terentjev 氏のご好意による) (右) 散乱強度の 3 次元プロット [23]. 図 3 (左) の伸長曲線に対応する試料の 22 °C, 伸長率 0.25 におけるデータ.

### 3 線形歪みモデルと弾性相互作用

#### 3.1 Ginzburg-Landau モデル

この節では de Gennes による Ginzburg-Landau モデル [19] を導入したあと, 同じモデルの簡単な拡張によって空間的に不均一な系の性質, 特にポリドメイン状態の散乱因子やソフト弾性が定性的に説明できることを示す. 液晶ゲルの Ginzburg-Landau 自由エネルギーは液晶の I-N 相転移を記述する  $F_L$  (式 (3), (5) 参照) とゲルの弾性自由エネルギー  $F_{el}$  の和として表せる. ここでは線形歪みテンソル

$$U_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_i u_j + \partial_j u_i)$$

を用いて  $F_{el}$  を次の形に展開する:

$$F_{el} = \int d\mathbf{r} \left[ \frac{K}{2} U_{ii}^2 + \mu \left( U_{ij} - \frac{1}{d} U_{kk} \delta_{ij} \right)^2 - \mu \alpha Q_{ij} U_{ij} \right]$$

ここで  $K$  及び  $\mu$  は等方相におけるバルク及びシア線形弾性率,  $\alpha$  は結合定数である. 前述のようにエラストマーのシア弾性率  $\mu$  は高分子の配位エントロピーのみから生じるものであり, その大きさはバルク弾性率  $K$  に比べて非常に小さい. 比  $K/\mu$  の典型的な値は  $10^5$  程度である. よって以下では  $K \rightarrow \infty$  の極限を取り, 非圧縮性条件

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (13)$$

を課すことにする. この条件の下で弾性自由エネルギーはさらに簡単な形

$$F_{el} = \mu \int d\mathbf{r} \left( U_{ij}^2 - \alpha Q_{ij} U_{ij} \right) \quad (14)$$

を取る. また結合定数  $\alpha$  は, 相転移によって引き起こされる伸長変形の大きさを表す. その伸長率は  $U_{ij}$  及び  $Q_{ij}$  を空間的に一定として  $F_{el}$  を最小化することで

$$\lambda_m = 1 + (1 - d^{-1})\alpha + O(\alpha^2)$$

と得られる.

### 3.2 長距離弾性相互作用

力学応答を調べるためには平均の歪み  $\bar{U}_{ij}$  をコントロールパラメーターとして自由エネルギーを最小化する必要がある. 以下この節では系は巨視的な意味で等方的, すなわち平均の歪みはないものとする:

$$\bar{U}_{ij} = 0$$

この条件及び非圧縮性条件 (13) の下で局所的な力学的つりあいの条件

$$0 = \frac{\delta F_{el}}{\delta \mathbf{u}} = -\mu \nabla^2 \mathbf{u} + \mu \alpha \nabla \cdot \mathbf{Q},$$

を Fourier 変換により解くと, 液晶配向と歪みの関係は

$$u_i(\mathbf{q}) = \frac{-i\alpha}{q^2} \left( \delta_{ij} - \frac{q_i q_j}{q^2} \right) q_k Q_{jk}(\mathbf{q})$$

のようになる. これを元の自由エネルギー (13) に代入することで配向秩序変数のみで表された有効自由エネルギーを得る:

$$F_{el}[\mathbf{Q}] = -\frac{\mu\alpha^2}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} |(1 - \hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{q}}) \cdot (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{Q})|^2, \quad \hat{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}, \quad (15)$$

実空間に戻すとこれは

$$F_{el}[\mathbf{Q}] = -\frac{\mu\alpha^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' Q_{ij}(\mathbf{r}) G_{ijkl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') Q_{kl}(\mathbf{r}') \quad (16)$$

$$G_{ijkl}(\mathbf{r}) = \delta_{ik} \partial_j \partial_l \frac{1}{\nabla^2} \delta(\mathbf{r}) - \partial_i \partial_j \partial_k \partial_l \frac{1}{\nabla^2 \nabla^2} \delta(\mathbf{r}) \quad (17)$$

と書ける. ここに  $(1/\nabla^2)\delta(\mathbf{r})$  や  $(1/\nabla^2 \nabla^2)\delta(\mathbf{r})$  は Green 関数の意味である. この式から分かるように, 歪みは 2 点における配向秩序変数の間に, 距離の  $(-d)$  乗に比例する長距離相互作用を引き起こす. この相互作用のエネルギー密度 (空間平均したもの) はスケール変換

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) \rightarrow Q_{ij}(\text{const.} \times \mathbf{r})$$

に対して不変であることに注意する. これは弾性自由エネルギーが歪みテンソルという無次元変数のみを介して書けることから来ている. このことから弾性相互作用  $F_{el}[\mathbf{Q}]$  は平衡状態でのドメインサイズの選択においては重要ではないと考えられる.

弾性相互作用の役割を理解するためにまず, I-N 相転移点に近い等方相での配向ゆらぎを考えよう. 液体の液晶の I-N 相転移は弱い 1 次転移であるため, ゆらぎの相関距離は, その温度依存性が光散乱によって検出される程度にまで大きくなり得る [29]. Landau 自由エネルギーは調和近似によって

$$F_L = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} [a(T - T_0) + Lq^2] |Q_{ij}(\mathbf{q})|^2$$

と書ける. 散乱関数や相関関数を決定するためには,  $F_L$  と弾性自由エネルギー (15) を同時対角化することが必要である. しかし対称トレースレステンソルである秩序変数は,  $d$  次元では  $(d+2)(d-1)/2$  個の自由度を持つ. 自由エネルギーの対角化は  $d \geq 3$  では不可能か, 可能であっても非常に困難であると思われる. 少なくとも 3 次元の場合には固有方程式 ( $q$  の関数を係数とする 5 次方程式) を解くことには成功していない. そこで以下では専ら 2 次元系を扱うことにする. 2 次元系の固有モードは, 2 つの独立変数  $Q_{xx} = Q_s \cos 2\theta_{\mathbf{n}}$  と  $Q_{xy} = Q_s \sin 2\theta_{\mathbf{n}}$  からユニタリ変換

$$\begin{bmatrix} Q_+(\mathbf{q}) \\ Q_-(\mathbf{q}) \end{bmatrix} = \mathbf{U} \cdot \begin{bmatrix} Q_{xx}(\mathbf{q}) \\ Q_{xy}(\mathbf{q}) \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} 2\hat{q}_x\hat{q}_y & \hat{q}_y^2 - \hat{q}_x^2 \\ \hat{q}_x^2 - \hat{q}_y^2 & 2\hat{q}_x\hat{q}_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin 2\theta_{\mathbf{q}} & -\cos 2\theta_{\mathbf{q}} \\ \cos 2\theta_{\mathbf{q}} & \sin 2\theta_{\mathbf{q}} \end{bmatrix}$$

によって定義される  $Q_+$  と  $Q_-$  で与えられる (ここで  $\theta_{\mathbf{n}}$  および  $\theta_{\mathbf{q}}$  はディレクター及び波数ベクトルの角度である). 有効弾性自由エネルギー (7) 及び  $F_L$  は

$$F_{el} = -\frac{\mu\alpha^2}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} |Q_+(\mathbf{q})|^2$$

$$F_L = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} [a(T - T_0) + Lq^2] (|Q_+(\mathbf{q})|^2 + |Q_-(\mathbf{q})|^2)$$

となる. これから分かるように転移温度は弾性相互作用によって高温側に  $\Delta T_{IN} = \mu\alpha^2/2a$  だけシフトし,  $Q_+$  が不安定化モードとなる. また, 偏極光散乱の構造因子は

$$I(\mathbf{q}) = \langle |Q_{xy}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \cos^2(2\theta_{\mathbf{q}}) \langle |Q_+(\mathbf{q})|^2 \rangle + \sin^2(2\theta_{\mathbf{q}}) \langle |Q_-(\mathbf{q})|^2 \rangle$$

で与えられる. 転移点近傍でのゆらぎは  $Q_+$  の方が  $Q_-$  より大きいことから, 散乱振幅は  $q_x$  及び  $q_y$  軸上で極大となる.

次にネマティック相における弾性相互作用の役割を調べよう. 深いクエンチを仮定し, スカラー秩序変数の値を  $Q_s = 1$  に固定する. 逆 Fourier 変換

$$Q_{\pm}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{q} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) Q_{\pm}(\mathbf{q})$$

によって定義される  $Q_{\pm}(\mathbf{r})$  は

$$\langle Q_+^2(\mathbf{r}) \rangle + \langle Q_-^2(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2} \langle Q_{ij}^2(\mathbf{r}) \rangle = 1$$

を満たす. このことから  $Q_+(\mathbf{r})^2 \leq 1$  であるので, 弾性自由エネルギー (18) の平均密度  $f_{el}$  は下限値  $f_{el} = -\mu\alpha^2/2$  を持つことが分かる. これは系が一様に  $\lambda_m$  倍だけ伸びたモノドメイン状態の弾性エネルギーの値に  $O(\alpha^3)$  まで一致する. この下限値が (Frank 弾性を無視できる極限で) 実現され, その結果ポリドメインーモノドメイン転移がほとんど弾性エネルギーの変化を伴わないことが数値計算の結果から示されるが, それについては次節で述

べる. ここでは配向場が  $|Q_+| > |Q_-|$  となる構造を取ることで弾性エネルギーが低減され, 同時に偏極光散乱パターンに 4 葉クローバー状の異方性が現れることを見るにとどめる.

相関構造を実空間で見るため, 式 (16, 17) をディレクターの方位角を用いて表すと,

$$Q : G : Q' = \frac{1}{2\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \cos[2\theta_{\text{rel}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + 2\theta_{\text{rel}}(\mathbf{r}', \mathbf{r})] \quad (18)$$

と書ける. ここで  $\theta_{\text{rel}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は図 5 に示すように  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  と  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$  のなす角である. この自

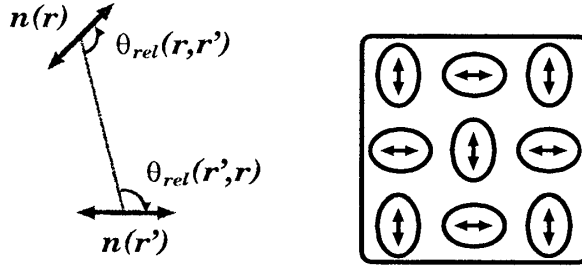


図 5: (左) 2 点を結ぶベクトルに相対的なディレクターの方位角  $\theta_{\text{rel}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  の定義. (右) 2 次元系が好む配向相関パターンの模式図 [3].

由エネルギーを最小化する相関パターンは図 (右) のようなものである. 中央のディレクターに対して平行及び垂直な方向では負の相関, 斜め方向では正の相関が現れる. これは直観的には, ゲルの各部分が局所的なディレクターに平行に  $\lambda_m$  倍伸びた状態においてゴム弾性エネルギーが最小になることから理解される. 系全体としての変形がないという条件下で, 各ドメインがお互いを圧迫することなく伸長するためには, 90 度ずつ向きを変えて交互に並ぶのが有利である. ただし上は模式図であって, 実際には Frank 弾性によって配向の空間変化が抑えられ, ドメイン間にシャープな境界はないと考えられる. ここで Frank 弾性と配向・歪みエネルギーのバランスする特性長

$$\xi_c = \sqrt{\frac{\mu\alpha^2}{L}} \quad (19)$$

を定義することができる. 典型的な値  $L = 10^{-11}$  J/m,  $\mu = 10^5$  J/m<sup>3</sup>,  $\alpha = 1.0$  に対して  $\xi_c = 10$  nm となる. これは観察されているドメインサイズ ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) に比べて 2 桁小さいから, 実際のポリドメイン状態では配向・歪み結合が Frank 弾性に比べて支配的な役割を果たしていることが分かる.

### 3.3 現象論的ランダム応力

以上の解析から, ポリドメイン状態における方向相関の異方性が理解された. しかし方向相関距離が有限になる理由は, 弾性相互作用 (15) だけからは説明できない. 従来の説として, 架橋点が無数の凍結されたランダム場として液晶高分子に作用しているとするモデル [30, 31] があるが, ランダム場の物理的実体についてはほとんど議論されていない. この

節ではポリドメインの成因を, 2 節で考察したゲルに特有の凍結された不均一性に求める. 歪みについて線形の範囲で, 自由エネルギーのランダム部分は

$$F_{el,R} = \mu \int d\mathbf{r} R_{ij} U_{ij} \quad (20)$$

と書ける. ランダム応力は液晶の方向秩序にどのような影響を与えるだろうか. 弾性自由エネルギー (14) に (20) を加えると歪みについて 1 次の項の係数は  $-\alpha Q_{ij}$  から  $-\alpha Q_{ij} + R_{ij}$  になる. したがって, 力学的つりあいの下での有効弾性自由エネルギー (16) は次式で置き換えられる.

$$F_{el}[Q] = -\frac{\mu}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \{ \alpha Q_{ij}(\mathbf{r}) - R_{ij}(\mathbf{r}) \} G_{ijkl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \{ \alpha Q_{kl}(\mathbf{r}') - R_{kl}(\mathbf{r}') \} \quad (21)$$

$$= F_{el}^{(QQ)} + F_{el}^{(QR)} + F_{el}^{(RR)} \quad (22)$$

ここで  $F_{el}^{(QQ)}$  は式 (16) で与えられる配向場の自己相互作用である. また  $F_{el}^{(QR)}$  は配向場とランダム場の結合で, 次のように書ける.

$$F_{el}^{(QR)} = \mu\alpha \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' Q_{ij}(\mathbf{r}) G_{ijkl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') R_{kl}(\mathbf{r}') \quad (23)$$

最後の  $F_{el}^{(RR)}$  は配向場に依存しない項でありここでは考える必要がない. 式 (23) は  $Q_{ij}(\mathbf{r})$  に対して長距離相関を持つ有効ランダム場

$$P_{ij}(\mathbf{r}) = \mu\alpha \int d\mathbf{r}' G_{ijkl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') R_{kl}(\mathbf{r}')$$

が作用している形である.  $P_{ij}(\mathbf{r})$  はランダム応力が作り出す局所的な歪みに比例しており, 液晶配向はその主軸方向に向こうとするこれと, 液晶配向を空間的に均一にしようとする Frank 弾性のつりあいによって平衡状態での配向相関距離が決まる. ランダム場が短距離相関を持つ場合については Imry-Ma の次元解析 [32] により, 空間次元  $d < 4$  では任意の弱いランダム場によって配向相関距離が有限になることが知られている. いまの場合ランダム場  $P_{ij}(\mathbf{r})$  の相関関数は  $\delta$  関数に比例する部分と距離の  $(-d)$  乗で減衰する部分との和であるが, 両者の係数の次元は同じで新たな特徴的長さは生じないため, Imry-Ma 規準を適用することができる. すなわちランダム場エネルギー密度  $\sim \mu\alpha R_A (\xi/\xi_R)^{d/2}$  と Frank 弾性エネルギー密度  $\sim L/\xi^2$  のバランスを考えると, 無次元パラメータ

$$D = \frac{\mu\alpha R_A \xi_R^2}{L} \quad (24)$$

が 1 より十分小さい弱いランダム場に対して, ドメインサイズは

$$\xi \sim \xi_R D^{2/(d-4)} \quad (25)$$

となる. なお, 配向場の自己相互作用エネルギー  $F_{el}^{(QQ)}$  については前節で示したように, 位相欠陥の近傍でのみ最小値からずれるが, ずれの大きさはせいぜい Frank 自由エネルギー



と同じ程度である。したがってこれは配向相関距離を変化させるとしても  $D$  に対するスケーリング (25) を変える性質のものではない。また仮定されている非圧縮条件下ではランダム応力のバルク成分 ( $\propto R_I$ ) は効果を持たないことに注意する。

配向相関距離はランダム応力, 配向・歪み結合, 及び Frank 弾性の兼ね合いで決まるので, 一般には 2 つのパラメーターを持つスケーリング形

$$\frac{\xi}{\xi_R} = \Xi \left( D, \frac{\xi_c}{\xi_R} \right)$$

で与えられる。  $D \gg 1$  では配向相関距離はランダム場の相関距離程度になる:  $\Xi(D, \xi_c/\xi_R) \sim 1$ 。また  $\xi_c/\xi_R \ll 1$  の極限で配向相関距離は  $D$  のみの関数になるであろう。なぜならば,  $\xi_c$  より大きい長さスケール  $\xi_R$  で平均した配向・歪み結合エネルギー密度は一定値を取るからである。中間の  $D$  の値に対しては数値シミュレーションにより相関距離  $\xi$  を求め

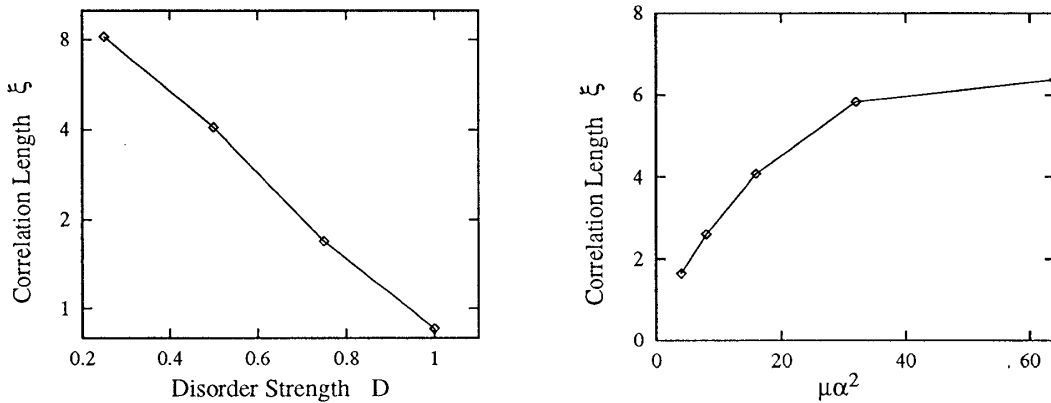


図 6: 数値シミュレーションで得られた配向相関距離  $\xi$  (長さの単位をランダム場の相関距離  $\xi_R$  に取る) (左) 配向相関距離  $\xi$  のランダム応力強度  $D$  に対する依存性 [3].  $\mu\alpha^2 = 4$ ,  $L = 4$  (したがって  $\xi_c = 0.5$ ) に固定. (右) 配向相関距離  $\xi$  の弾性相互作用の強度  $\mu\alpha^2$  に対する依存性 [3].  $D = 0.5$  に固定.

た. 具体的な  $\xi$  の定義は配向相関関数  $G(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \langle Q(\mathbf{r}) : Q(\mathbf{r}') \rangle$  の半減距離とする:  $G(\xi)/G(0) = 1/2$ . 図 6 に示すのはランダム場および弾性相互作用の強度を変えたときの相関距離である. ランダム場強度に対する依存性は  $0.1 < D < 1$  の範囲ではおおむね指数関数的であることが分かる. これはランダム磁場 XY モデルの対応するパラメータ領域における数値シミュレーションから得られている結果 [33, 34, 35] と定性的に一致する. また弾性相互作用は相関距離を大きくするが, パラメータの上限值  $\mu\alpha^2 = 64$  ( $\xi_c/\xi_R = 0.25$  に対応) では飽和し始めている様子が分かる. 相関距離が大きくなるのは前述の異方的相関 (ディレクターと平行方向に相関が増大, 垂直方向に減少) を方向平均した結果であり, 解釈は容易ではない.

## 異方的相関と偏極光散乱

相関の異方性を定量化するため, 2 次元系における相対方向相関関数  $H(\mathbf{r})$  を次式によって定義する.

$$H(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \langle Q(\mathbf{r}) : Q(\mathbf{r} + \mathbf{T}(\mathbf{n}(\mathbf{r})) \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})) \rangle$$

ここで  $\mathbf{T}(\mathbf{n}(\mathbf{r}))$  は  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  を  $\mathbf{e}_x$  に写す回転行列とする:

$$\mathbf{T}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{n} = \mathbf{e}_x, \quad \det \mathbf{T}(\mathbf{n}) = 1$$

定義により,  $H(x, 0)$  及び  $H(0, y)$  は局所的な配向に対して平行及び垂直方向の相関を表す. 数値シミュレーションの結果を図 7 (左) に示す. 弾性相互作用によって配向に平行及び垂直な方向の相関は抑制され,  $r \simeq 3\xi$  で負になる一方, 斜め方向の相関距離は大きくなった. 対応する偏極光散乱因子  $I(\mathbf{q}) = \langle |Q_{xy}(\mathbf{q})|^2 \rangle$  (中央) は 4 葉のクローバー型の対称性

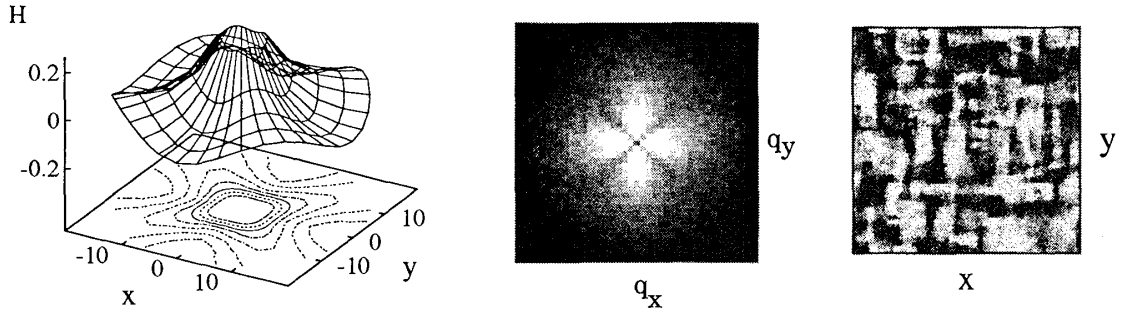


図 7: 数値シミュレーションより得られた相関パターン. (左) 相対方向相関関数  $H(\mathbf{r})$  (プロット区間は  $\xi < r < 5\xi$ ) [3] (中央) 偏極光散乱因子  $I(\mathbf{q})$ . (右) 配向場  $Q_{xy}(\mathbf{r})$  の実空間スナップショット. 明暗は  $Q_{xy}$  の正負に対応.

を持ち,  $q_x$  及び  $q_y$  軸上では  $q$  について単調減少する (ただし  $I(0) = 0$ ). 配向秩序変数  $Q_{xy}(\mathbf{r})$  の実空間スナップショットを図の右に示す. 散乱強度の特徴に対応して, さまざまなスケールで  $x$  及び  $y$  方向に勾配が生じている.

## 4 ネマティックゲルのアフィン変形モデル

### 4.1 異方性 Gauss 鎖

ネマティックゲルの分子論的なモデルとして Warner ら [36, 37] は液晶相での鎖配位の異方性をゴム弾性のアフィン変形理論に取り入れた. この節ではランダム応力を彼らのモデルに組み込むことにより乱れたネマティックゲルの大変形に対する応答を調べ, ソフト弾性の成立条件を明らかにする.

#### 平衡分布

Warner らの理論の基本仮定は、ネマティック相にある液晶高分子の平衡配位が、液晶配向に沿った異方的な Gauss 分布で与えられるということにある。末端間ベクトルの分布は、温度や高分子濃度で決まる異方性パラメータ  $\alpha$  および有効セグメント長を用いて

$$P_{eq}(\rho) = \mathcal{N}^{-1} \exp \left[ -\frac{d}{2Nb^2} \rho \cdot (I - \alpha Q) \cdot \rho \right]$$

の形に書かれる。架橋が等方相の平衡状態で行なわれたとすれば、弾性自由エネルギーはアフィン変形理論の基本式 (8) に初期分布の式 (8) および平衡分布の式 (4.1) を代入して、

$$F_{el} = \frac{k_B T \nu}{2} \int d\mathbf{r} (\text{Tr } W - \alpha Q : W), \quad \nu = \nu_0 (b_{\text{eff}}^2 / b^2) \quad (26)$$

と書ける。ただし  $W$  は次式で定義される対称テンソルで、Finger テンソルと呼ばれる。

$$W = \Lambda^T \cdot \Lambda$$

なお原論文 [36] では異方性パラメータ  $\alpha$  の代わりに、液晶配向に平行および垂直な方向のセグメント長  $\ell_{\parallel}$  と  $\ell_{\perp}$  を導入して  $P_{eq}(\rho) \propto \exp[-\rho_{\parallel}^2 / (2\ell_{\parallel} Nb) - (d-1)\rho_{\perp}^2 / (2\ell_{\perp} Nb)]$  のようにしている。これらと  $\alpha$  の間には

$$\alpha = \frac{\ell_{\parallel} - \ell_{\perp}}{(1 - d^{-1})\ell_{\parallel} + d^{-1}\ell_{\perp}}$$

の関係がある。異方性の強い極限  $\ell_{\parallel}/\ell_{\perp} \rightarrow \infty$  では  $\alpha = 1/(1 - d^{-1})$  となる。

### 凍結歪みとランダム応力

異方的 Gauss 鎖のアフィン変形モデルに 1.4 小節で考察したランダム応力を導入することは容易である。すなわち等方相で架橋された時の配位は分布 (10), (11), および (12) で与えられるものとすれば、自由エネルギーは (26) の拡張として

$$F_{el} = \frac{k_B T \nu_0}{2} \int d\mathbf{r} \text{Tr} [(I + R) \cdot \Lambda^T \cdot (I - \alpha Q) \cdot \Lambda] \quad (27)$$

となる。ここでランダム応力  $R_{ij}(\mathbf{r})$  は分布 (11) および (12) に従うものとする。自由エネルギー (27) を微小歪み  $\nabla \mathbf{u} = \Lambda - I$  について展開すれば、非圧縮条件下では  $f_{el} \propto U^2 - \alpha Q : U + R : U - \alpha R : Q$  となり、3 節で導入した線形歪みモデル (14), (20) にランダム応力と配向場の直接相互作用を付け加えた形となる。最後の項はネットワーク構造に凍結された歪みの主軸方向に液晶配向が向くことを表している。

### 液晶相における架橋

Warner らによる当初のアフィン変形モデルではネマティック相における架橋が表現できる。これは架橋時の高分子の配位が、その時点での液晶配向  $Q_0(\mathbf{r})$  で決まる異方的な平衡分布

$$P_0(\rho_0) = \mathcal{N}_0^{-1} \exp \left[ -\frac{3}{2Nb^2} \rho_0 \cdot (I - \alpha_0 Q_0) \cdot \rho_0 \right]$$

に従うとするものである（ $\alpha_0$  は架橋時の温度や濃度で決まる異方性パラメータ）．これは形式的にはランダム応力による非平衡分布の式で  $R = (I - \alpha Q_0)^{-1} - I$  と置いたものに他ならない．したがってゴム弾性自由エネルギーは

$$F_{el} = \frac{1}{2} \int dr \text{Tr} \left[ (I - \alpha_0 Q_0)^{-1} \cdot \Lambda^T \cdot (I - \alpha Q) \cdot \Lambda \right]$$

で与えられる．ゲルの弾性自由エネルギーは  $F_{el}$  と体積変化をコントロールする項  $F_v(\det \Lambda)$  との和となる．後者は高分子間, 高分子と溶媒間の直接相互作用や混合エントロピーを考慮したものであるが, 先に述べたように臨界点近傍を除けばゲルの体積弾性率はシアー弾性率に比べて非常に大きい．よって以下この節では  $F_v(\det \Lambda)$  を考慮する代わりに非圧縮性条件

$$\det \Lambda = 1$$

を課すことにする．

## 4.2 ソフトモード

前節で見たように, 空間的に不均一な状態であっても液晶配向が局所的な歪み軸に平行になることによって歪みエネルギーの増加をキャンセルすることができる．前節では弾性エネルギーを等方的な状態  $\lambda = 1$  の周りで展開することによってこれを示したが, 一様に伸びた状態  $\lambda = \lambda_m$  (自然長状態) の周りでの展開からも同様のことが示される．これはソフトモードとして知られており, 特定の波数に対して (i) 歪みゆらぎを表す線形弾性率が



図 8: 自然長  $\lambda = \lambda_m$  の周りでのソフトモードの概念図．液晶配向はそれに平行な圧縮に対して座屈不安定性を起こし, ゲルは応力ゼロで変形する ( $\lambda \rightarrow \lambda_m - 0$  で  $\partial F_{el}/\partial \lambda = 0$ ) ．

消失する, (ii) 配向ゆらぎが歪みとの結合によって抑制されない, の 2 つを意味する．このうち (i) は次節で述べる有効非線形弾性論を用いて Golubović と Lubensky [38] により示された．この節では Olmsted [39] に従って, (i)(ii) をアフィン変形モデル (3 次元, 単軸的ネマティック) の枠組内で示そう [40]．ランダム応力を含まないアフィン変形自由エネルギー (26) を最小化する (空間的に均一な) 配位は, 液晶配向に沿った伸長比

$$\lambda_m = \left[ \frac{1 + \frac{1}{3}\alpha}{1 - \frac{2}{3}\alpha} \right]^{1/3} \quad (28)$$

の単軸伸長である．平均の液晶配向を  $x$  軸に取れば, この一様伸長状態からの配向ゆらぎ  $\delta \mathbf{n}(\mathbf{r})$  及び変位ゆらぎ  $\delta \mathbf{u}(\mathbf{r})$  は

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_x + \delta \mathbf{n}(\mathbf{r}),$$

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{r}) &= \Lambda_m \cdot \mathbf{r} + \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}), \\ \Lambda_m &= \lambda_m \mathbf{e}_x \mathbf{e}_x + \lambda_m^{-1/2} (1 - \mathbf{e}_x \mathbf{e}_x) \end{aligned} \quad (29)$$

の形で与えられる. これを自由エネルギー (26) に代入したものは  $\delta \mathbf{n}$  と  $\delta \mathbf{u}$  の 2 次までで

$$\begin{aligned} F_{el}^{(2)} &= \frac{1}{2} \left\{ \beta_1 [(\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{n}]^2 + \beta_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{V} \cdot (\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{n} + \right. \\ &\quad \left. \mu_0 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{n})^2 + \mu_1 (\mathbf{n} \times \mathbf{V} \times \mathbf{n})^2 + \mu_2 (\text{Tr } \mathbf{n} \cdot \mathbf{V} \times \mathbf{n})^2 \right\}, \\ \boldsymbol{\Omega} &= \frac{1}{2} \nabla_R \times \delta \mathbf{u}, \quad \boldsymbol{\omega} = \mathbf{n} \times \delta \mathbf{n}, \quad \mathbf{V} = \frac{1}{2} [\nabla_R \delta \mathbf{u} + (\nabla_R \delta \mathbf{u})^T] \end{aligned} \quad (30)$$

の形に書ける. ここで  $\nabla_R$  は自然長状態  $\mathbf{R} = \Lambda_m \cdot \mathbf{r}$  を基準とする座標に関する微分であり, 各係数は

$$\begin{aligned} \beta_1 &= k_B T \nu_0 (\ell_{\parallel} - \ell_{\perp})^2 (\ell_{\parallel} \ell_{\perp})^{-1}, \\ \beta_2 &= 2k_B T \nu_0 (\ell_{\parallel}^2 - \ell_{\perp}^2) (\ell_{\parallel} \ell_{\perp})^{-1}, \\ \mu_0 &= \mu_1 = 2\nu_0 k_B T, \\ \mu_2 &= k_B T \nu_0 (\ell_{\parallel} + \ell_{\perp})^2 (\ell_{\parallel} \ell_{\perp})^{-1} \end{aligned}$$

で与えられる. 式 (30) の最初の 2 項は媒質と共に変形する座標系から見た配向主軸の回転  $\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}$  を含んでいる. 歪みに対して相対的な配向主軸の変化は  $(\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{n}$  で与えられる. あとの 3 項は, 非圧縮性の単軸的固体のシアー弾性エネルギーの一般形 [12] において液晶配向を対称軸としたものである.

次の動力学方程式を解いた. 上の調和的な自由エネルギーを用いて歪みおよび配向のゆらぎ振幅が求められる. まず歪みゆらぎを取り出すために局所平衡条件  $\delta F_{el}^{(2)} / \delta \mathbf{n} = 0$  を仮定して配向自由度を消去する. 弾性エネルギーは

$$F_{el}^{(2)} = \frac{1}{2} [\mu_{0R} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{n})^2 + \mu_{1R} (\mathbf{n} \times \mathbf{V} \times \mathbf{n})^2 + \mu_{2R} (\text{Tr } \mathbf{n} \cdot \mathbf{V} \times \mathbf{n})^2] \quad (31)$$

$$\mu_{0R} = \mu_0, \quad \mu_{1R} = \mu_1, \quad \mu_{2R} = \mu_2 - \frac{\beta_2^2}{4\beta_1} = 0 \quad (32)$$

となり, 対称性から許される 3 つのシアーモードの内, 1 つに対する有効弾性率  $\mu_{2R}$  が消失することが分かる. これは

$$\delta \mathbf{u}(\mathbf{q}) \perp \mathbf{n}, \quad \mathbf{q} \parallel \mathbf{n} \quad \text{または} \quad \delta \mathbf{u}(\mathbf{q}) \perp \mathbf{n}, \quad \mathbf{q} \perp \mathbf{n}$$

を満たすモードである. 一方, 配向ゆらぎは, 歪みに対する局所平衡条件を仮定したものに Frank 弾性自由エネルギー (7) を加えて

$$\langle |\delta \mathbf{n}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K q^2 + m(\hat{\mathbf{q}})}$$

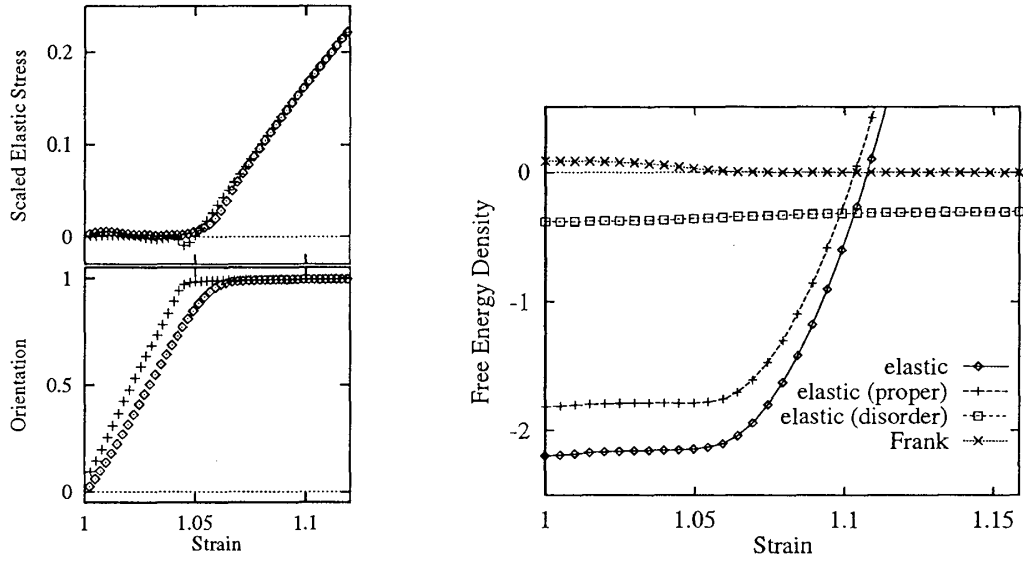


図 9: ポリドメイン-モノドメイン転移における力学応答 ( $\alpha = 0.2$ ) . (左) 無次元化したマクロ応力及びマクロ配向度の伸長率に対するプロット [3]. ダイヤモンド ( $\diamond$ ) 及び十字 ( $+$ ) は伸長過程 ( $d\lambda/dt > 0$ ) 及び復元過程 ( $d\lambda/dt < 0$ ) にそれぞれ対応. (右) 無次元化した自由エネルギー密度 [3]. elastic はゴム弾性成分 (その内 proper と disorder は配向・歪み結合及びランダム応力の寄与) Frank は Frank 弾性成分を示す. 伸長過程に対するもの.

となる. ここで  $m(\hat{q})$  は波数ベクトルの方向  $\hat{q}$  のみに依存する Goldstone モードの“質量”で,

$$\mathbf{q} \parallel \mathbf{n} \quad \text{または} \quad \mathbf{q} \perp \mathbf{n}, \quad \mathbf{q} \not\perp \delta \mathbf{n}(\mathbf{q})$$

の場合に 0 になる. これらのソフトモードの意味するところは, 自然長  $\lambda = \lambda_m$  にあるゲルを液晶配向に平行に圧縮すると, 液晶配向と歪みの主軸が協同的に座屈不安定性を起こして弾性エネルギーの増加を伴わずにつぶれる, ということである. 次の節で示すように, このソフト弾性は微小変形にとどまらず, 自然長  $\lambda = \lambda_m$  から架橋時の長さ  $\lambda = 1$  に押し戻すまでの全領域で成立する.

### 4.3 大変形に対する力学応答

#### ソフト大変形: ランダム場が弱い場合

大変形に対する力学応答を調べるためアフィン変形モデルにランダム応力を加えたものを用いて 2 次元数値シミュレーションを行なった. 具体的な方法としては, 平均伸長率  $\lambda = \lambda(t)$  を外部パラメータとしてゆっくり変化させながら

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u}(\mathbf{r}) = -\Gamma_u \frac{\delta F}{\delta \mathbf{u}(\mathbf{r})}$$

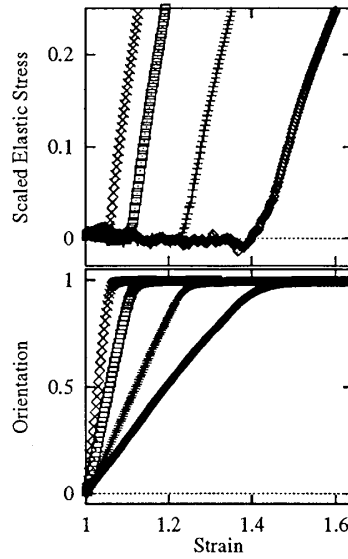


図 10: 無次元化したマクロ応力及びマクロ配向度の伸長比に対するプロット [3]. 各曲線は左から順に  $\alpha = 0.1, 0.2, 0.4$ , および  $0.6$  の場合. 対応する自然伸長比は  $\lambda_m = 1.05, 1.11, 1.24$ , および  $1.41$  である. パラメータ値  $\mu\alpha^2 = 4$  及び  $D = 0.5$  を固定して比較した.

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{n}(\mathbf{r}) = -\Gamma_n \frac{\delta F}{\delta \mathbf{n}(\mathbf{r})}$$

また非圧縮条件を仮定する代わりに自由エネルギーに体積弾性項

$$F_v = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left[ a_0 (\det \Lambda - 1)^2 + a_1 (\det \Lambda - 1)^4 \right]$$

を付け加え,  $a_0, a_1$  を適当に選ぶことにより体積変化を 1% 以内に抑えた. 図 9 (左) はマクロ応力  $\sigma_{\text{macro}} = \bar{f}_{el}/\lambda$  及びマクロ配向度  $Q_{\text{macro}} = 2\overline{Q_{xx}}$  を伸び率の関数としてプロットしたものである. マクロ応力は区間  $1 < \lambda < \lambda_m = 1.05$  でほとんど 0 を示し,  $\lambda > \lambda_m$  では直線的に増加する. 伸長過程 ( $d\lambda/dt > 0$ ) 及び復元過程 ( $d\lambda/dt < 0$ ) に対する曲線から分かるようにマクロ応力のヒステリシスは非常に小さい. これは, ランダム磁場 XY モデルの自由エネルギーが外場に対してヒステリシスを示すのと対照的である. この違いは現在の系において支配的な自由エネルギーがランダム応力ではなく配向・歪み結合であることに起因する. XY モデルにはない歪みという余分の自由度があり, それが配向に局所的に追従して弾性エネルギーを下げることでランダム場の効果を抑制していると言える. 図 9 (右) は自由エネルギーの各成分の伸長率依存性を示す. ポリドメインーモノドメイン転移によるランダム応力成分の変化は Frank 弾性成分の変化と同じくらいの大きさで, ゴム弾性エネルギー全体から見れば非常に小さい.

伸長-応力曲線の結合定数  $\alpha$  への依存性を図 10 に示す. シミュレーションでは  $\alpha = 1.2$  ( $\lambda_m = 1.41$ ) までの異方性の大きさに対し, 応力値がほとんど 0 のポリドメインーモノドメイン転移が見られた. ゴム弾性自由エネルギーの  $\lambda = 1$  と  $\lambda = \lambda_m$  における値の差は, このランダム応力強度  $D = 0.5$  に対してはつねに,  $\mu\alpha^2$  の 0.3% 以下であった. 配向場の  $xy$

成分の実空間スナップショットを図 11 (左) に示す. 伸長がないときは  $x$  方向と  $y$  方向の空間勾配が顕著であるが, 伸長率が  $\lambda = \lambda_m$  に近いときは位相欠陥の近傍を除いて配向が一様になる. 対応する偏極光散乱因子を同図 (右) に示す. 伸長につれて散乱のピーク強度ははじめ増加する. また,  $x$  軸方向の伸長に対して  $q_x$  軸上のピークがより強められる. さらに伸長すると散乱は弱まり  $\lambda > \lambda_m$  では位相欠陥の消滅と共にほとんど消失する.

また散乱ピークが有限波数に生じているが, これは線形歪みモデルで弾性場の力学平衡条件を解いて得られた散乱因子の特徴 (図 7) とは異なる. そこで散乱因子の時間依存性を調べたものが図 12 である. ピークは有限波数に現れ, ドメインの粗大化に伴って長波長側にシフトしていくことが分かる. 液体の液晶の秩序化過程では配向秩序変数は非保存量であるため, ピークが原点  $q = 0$  に現れるが, ここでは配向・歪みのエネルギー的結合を通して配向場が歪み場のダイナミクスに引きずられていると考えられる. 実際, 弾性エネルギーは  $\nabla \mathbf{u}$  のべきに展開されるため, 変位  $\mathbf{u}$  は線形近似において拡散的なダイナミクス  $\partial \mathbf{u}_q / \partial t \propto q^2 \mathbf{u}_q$  に従う.

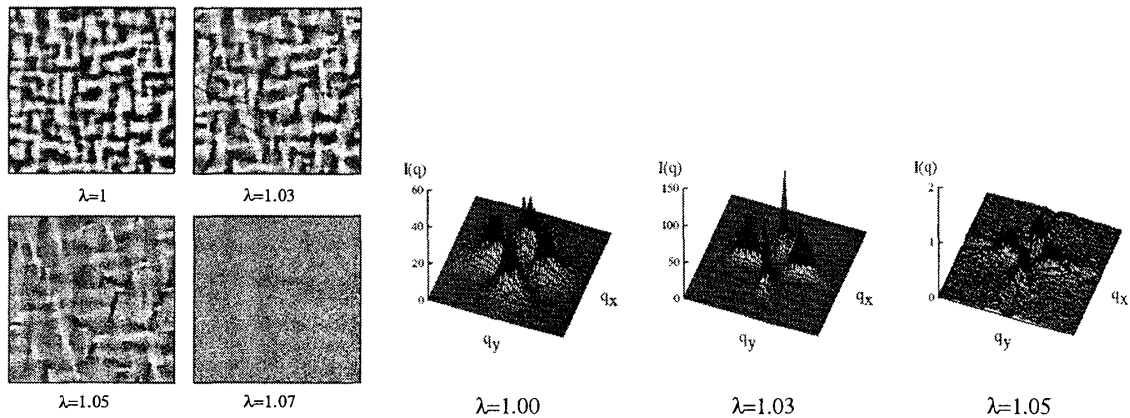


図 11: 空間構造の伸長率依存性 ( $\alpha = 0.1$ ). (左) 配向場  $Q_{xy}(\mathbf{r}) = \sin 2\theta(\mathbf{r})$  の実空間スナップショット [3]. 水平方向を伸長軸 ( $x$  軸) とする. (右) 偏極光散乱因子 [3]. 散乱ピークの高さ及び異方性は中間の伸長率において最大となる.

### プラトー応力：ランダム場が強い場合

次にランダム応力が強いときの力学応答を調べた. ランダム応力の原因としては, ネマティック相の多欠陥状態における架橋を仮定した. この場合, 架橋時の不均一な配向場  $Q_0(\mathbf{r})$  がネットワークに記憶されることによってランダム場として作用する. このような架橋は, 液晶高分子溶液を等方相からネマティック相に急冷し, 位相欠陥が多数生じた状態で実現することができる. 濃厚溶液においては位相欠陥の粗大化は非常に遅いため, 架橋はそれに比べて瞬間的に行なわれると仮定してよい. 架橋時の配向  $Q_0(\mathbf{r})$  を生成するためにシミュレーションでは, 空間相関のないランダム単位ベクトル場  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  から出発し, Frank 弾性自由エ



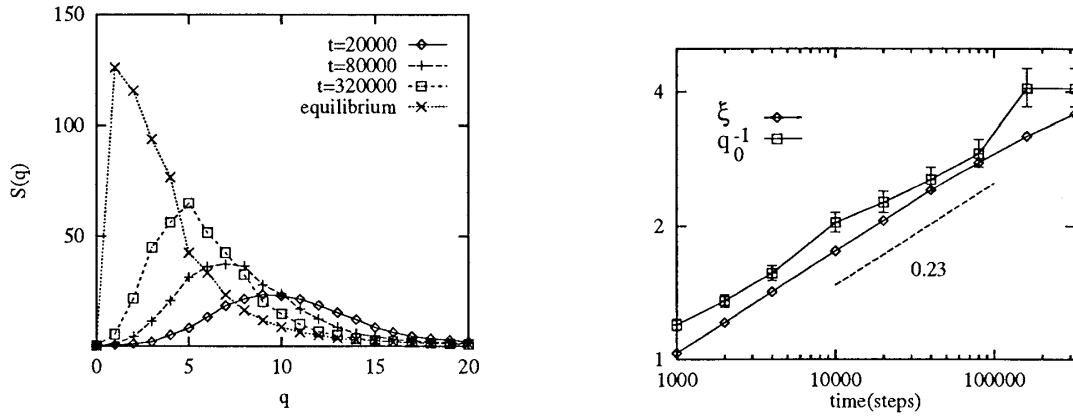


図 12: (左) 角度平均した散乱因子  $S(q) = \langle |Q_{ij}(\mathbf{q})|^2 \rangle$  の時間発展. equilibrium と記すのは力学的平衡条件を仮定した線形歪みモデルの結果 [3]. (右) ピーク波数の逆数  $q_0^{-1}$  及び方向相関距離  $\xi$  の時間発展 [3].

エネルギーに駆動された次の発展方程式を解いた.

$$\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} = -\Gamma_n (1 - \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}) \cdot \frac{\delta F_L}{\delta \mathbf{n}}$$

ある時刻におけるディレクター場  $\mathbf{n}_0(\mathbf{r})$  から  $\mathbf{Q}_0 = 2\mathbf{n}_0\mathbf{n}_0 - \mathbf{I}$  を定義し, 自由エネルギーにゴム弾性項 (4.1) を付け加えることで架橋を表現する. シミュレーションではパラメータの単純化のため平衡配位の異方性の大きさは架橋後変化しないものとして  $\alpha_0 = \alpha$  とおいた. 今の場合, 無次元ランダム場強度 (24) に対応する量は架橋時における配向相関距離  $\xi_0$  を用いて

$$D' = \frac{\mu \alpha^2 \xi_0^2}{L}$$

と定義される. これは Frank 弾性と配向・歪み結合がバランスする特性長  $\xi_c$  (式 19) を用いて  $D' = (\xi_0/\xi_c)^2$  と書ける. このことは, 欠陥間の平均間隔が  $\xi_c$  より大きい状態で架橋を行なえば, 配向場がそのまま凍結されてしまうことを意味する. 架橋後は前節と同じ発展方程式 (33) を解いて, 与えられたマクロ伸長率  $\lambda$  に対して自由エネルギーを最小化した. 伸長率-応力曲線を図 13 に示す. 図から分かるように応力曲線の傾きは伸長につれ非単調に変化し,  $\lambda_m$  より小さい伸長率において最小となる. また架橋時の不均一な配向の記憶が伸長による配向を妨げるため, マクロ配向は自然長  $\lambda = \lambda_m$  を越えても飽和しない. 実空間スナップショットを同図 (右) に示す.

## 5 有効非線形弾性モデルとソフトモード

### 5.1 ソフトモードの起源

3 節では歪み自由度を弾性自由エネルギーから消去することで配向場の構造や力学応答を議論した. その結果, 平均の変形がない場合には, 空間的に不均一な場合でも各点での歪

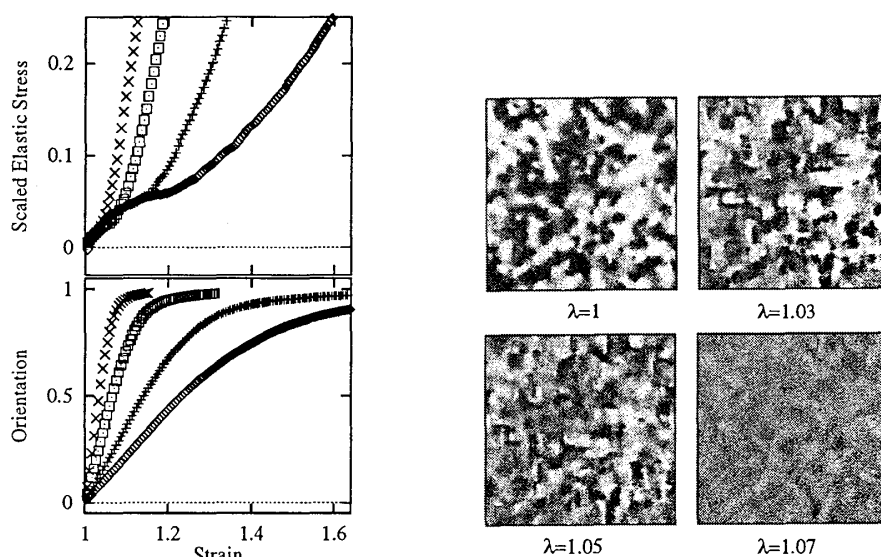


図 13: ランダム応力が強い場合の力学応答. (左) 無次元化したマクロ応力及びマクロ配向度の伸長率に対するプロット [3]. 各曲線は左から順に  $\alpha = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$  の場合. パラメータ値  $\mu\alpha^2 = 4$  及び初期配向  $Q_0(\mathbf{r})$  は共通である. (右) 配向場  $Q_{xy}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sin 2\theta(\mathbf{r})$  の実空間スナップショット ( $\alpha = 0.1$  の場合) [3].

み主軸と配向主軸が一致することが分かった. 平均の変形がある場合でも, Frank 弾性が無視できるような長波長の変形については歪みテンソルと配向テンソルの間には局所的な関係があると考えられる. したがって配向自由度を弾性自由エネルギーから局所平衡条件を用いて消去することにより, 自由エネルギー密度を歪みテンソルの関数  $f(\mathbf{r}) = f(\Lambda(\mathbf{r}))$  として表すことができる. これは現象論的なモデルの構成を容易にするのみならず, ソフトモードの現れる条件と系の対称性の関係を明らかにする. この節では単軸性および 2 軸性ネマティック相でのソフトモードについて, Lubensky ら [41] による導出を紹介したあと, 有効弾性エネルギーの回転不変性をより露わに用いた導出を行なう.

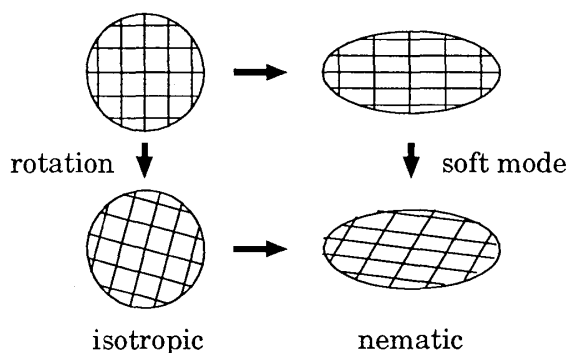


図 14: ソフトモードの概念図. 単純回転によって結び付く 2 つの初期配位 (左上と左下) が, 等方-ネマティック相転移により自発的に伸長したもの (右上と右下) の持つ弾性エネルギーは等しい. 右上から右下への変形においては弾性エネルギーの変化を伴わずに液晶配向 (水平方向) と歪み主軸がずれる. 網目は媒質に張り付いた座標系を表す.

Lubensky ら [41] の観察は、ネマティック相でソフトモードとして表される変形は、等方相での単純回転を座標系を引き伸ばして見たものに他ならないということである。すなわち、等方相における単純回転によって互いに移り変わる 2 つの配位を考える。ネマティック相への転移に伴ってこれらが同じ方向に同じだけ伸長したものは等しい弾性エネルギーを持つ (図 14 参照)。こうしてできる 2 つの配位は自発的伸長の方向 (すなわち液晶配向) が等しいが歪みの主軸方向は異なる。したがって両者を結ぶ変形はソフトなシアモードを与える。いま、液晶配向 (これを  $z$  軸とする) と歪み主軸が等しい配位 (図の右上) を基準状態として座標系を取り直す。3 次元の場合、単軸性固体の対称性から許される弾性エネルギーの一般形は

$$f_{uni} = \frac{C_1}{2} V_{zz}^2 + C_2 V_{zz} (V_{xx} + V_{yy}) + \frac{C_3}{2} (V_{xx} + V_{yy})^2 + C_4 (V_{xx}^2 + 2V_{xy}^2 + V_{yy}^2) + C_5 (V_{xz}^2 + V_{yz}^2)$$

である [12]。ここに  $V_{ij}$  は式 (30) で定義したのと同じ、自然長状態を基準とする線形歪みテンソルである。上述のソフトモードは  $C_5 = 0$  を意味する。

## 5.2 回転不変性と自由エネルギー

等方相で架橋されたゲルは回転不変性を持つため、変形テンソルの不変量を用いて自由エネルギーを記述することができる。任意の回転不変量は、計量テンソル

$$G_{ij} = \frac{\partial R_k}{\partial r_i} \frac{\partial R_k}{\partial r_j}$$

から構成されるスカラーであり、空間次元数と同じ個数だけある基本不変量  $I_1, I_2, \dots, I_d$  を用いて表すことができる。基本不変量の選び方は一意的ではなく、例えば  $G_{ij}$  の主値  $\lambda_1^2, \lambda_2^2, \dots, \lambda_d^2$  からなる基本対称式を取ることができる。弾性自由エネルギーはこれらの不変量の関数

$$f = f(I_1, I_2, \dots, I_d)$$

として表せる。液晶ゲルの各相が自由エネルギー関数  $f$  を用いてどのように特徴づけられるかを見るため、まず 2 次元と 3 次元の具体例を調べよう。

### 2 次元系

$$I_1 = \sqrt{\det G} = \lambda_1 \lambda_2 \quad (33)$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \text{Tr } G = \frac{1}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2) \quad (34)$$

と選んだ場合を考えよう。ここで不等式  $I_1 \leq I_2$  が常に成り立つこと、また等号は等方的な変形  $\lambda_1 = \lambda_2$  に対してのみ成り立つことに注意する。関数  $f$  が与えられたとき、実現される変形  $R: (I_{1R}, I_{2R})$  を決定するためには、拘束条件  $I_1 \leq I_2$  の下で  $f$  を極小化しなければならない。そのためには、拘束条件がないときに  $f$  を極小化する不変量の値を  $M: (I_{1M}, I_{2M})$

として, 次のように場合分けすればよい.

$I_{1M} < I_{2M}$  の場合:  $R = M$ , すなわち

$$I_{1R} < I_{2R}, \quad \left. \frac{\partial f}{\partial I_1} \right|_R = \left. \frac{\partial f}{\partial I_2} \right|_R = 0 \quad (\text{ネマティック相に対応})$$

$I_{1M} > I_{2M}$  の場合:  $R$  は  $I_1 = I_2$  の条件下で  $f$  を極小化する, すなわち

$$I_{1R} = I_{2R}, \quad \left. \frac{\partial f}{\partial I_1} \right|_R + \left. \frac{\partial f}{\partial I_2} \right|_R = 0 \quad (\text{等方相に対応})$$

### 3 次元系

$$\begin{aligned} I_1 &= \det \mathbf{G} = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \\ I_2 &= \text{Tr} \mathbf{G}^2 = \lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4 \\ I_3 &= \text{Tr} \mathbf{G} = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \end{aligned}$$

を基本不変量のセットとして選ぶことができる. これらは完全に独立ではなく  $G_{ij}$  を通して後述の不等式により拘束されている. 実現される値  $R: (I_{1R}, I_{2R}, I_{3R})$  は, 対応する伸長比  $(\lambda_{1R}, \lambda_{2R}, \lambda_{3R})$  の大小関係により次の 3 つの場合に区別できる.

$$\begin{aligned} \text{等方相:} & \quad \lambda_{1R} = \lambda_{2R} = \lambda_{3R} \\ \text{単軸的ネマティック相:} & \quad \lambda_{1R} > \lambda_{2R} = \lambda_{3R} \quad \text{or} \quad \lambda_{1R} = \lambda_{2R} > \lambda_{3R} \\ \text{2 軸的ネマティック相:} & \quad \lambda_{1R} > \lambda_{2R} > \lambda_{3R} \end{aligned}$$

ただし  $(\lambda_{1R}, \lambda_{2R}, \lambda_{3R})$  は  $\lambda_{1R} \geq \lambda_{2R} \geq \lambda_{3R}$  を満たすように並べ替えたものとする. これらの判別には次の対称式が使える.

$$\begin{aligned} J &= (\lambda_1^2 - \lambda_2^2)^2 (\lambda_2^2 - \lambda_3^2)^2 (\lambda_3^2 - \lambda_1^2)^2 \\ K &= (\lambda_1^2 - \lambda_2^2)(\lambda_2^2 - \lambda_3^2) + (\lambda_2^2 - \lambda_3^2)(\lambda_3^2 - \lambda_1^2) + (\lambda_3^2 - \lambda_1^2)(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) \end{aligned}$$

基本不変量を用いて表せば

$$J = -\frac{4}{729} K^3 - 27 \left( I_1 + \frac{1}{6} I_2 I_3 - \frac{7}{54} I_3^3 \right)^2, \quad K = -\frac{1}{2} (3I_2 - I_3^2),$$

である. こうして相を判別する基準は

$$\begin{aligned} \text{等方相:} & \quad J|_R = 0, \quad K|_R = 0 \\ \text{単軸的ネマティック相:} & \quad J|_R = 0, \quad K|_R < 0 \\ \text{2 軸的ネマティック相:} & \quad J|_R > 0, \quad K|_R < 0 \end{aligned}$$

となる. どの相が実現されるかは, 拘束条件  $J \geq 0$  及び  $K \leq 0$  の下で  $f = f(I_1, I_2, I_3)$  を最小化することで決まる. 具体的には, 拘束がないときの極小  $M : (I_{1M}, I_{2M}, I_{3M})$  について場合分けすればよい. まず  $J|_M > 0$  かつ  $K|_M < 0$  の場合には拘束付き極小と拘束なし極小は一致し,

$$\left. \frac{\partial f}{\partial I_1} \right|_R = \left. \frac{\partial f}{\partial I_2} \right|_R = \left. \frac{\partial f}{\partial I_3} \right|_R = 0$$

が満たされる. これは 2 軸的ネマティック相に対応する. 次に  $J|_M < 0$  かつ  $K|_M < 0$  の場合には,  $J = 0$  の条件下で  $f$  を極小化するため,

$$\sum_{a=1}^3 \frac{\partial f}{\partial I_b} (m^2 \delta_{ab} - m_a m_b) = 0, \quad m_a = \frac{\partial J}{\partial I_a} \quad (b = 1, 2, 3)$$

が要求される. これは単軸的ネマティック相である. 最後に等方相に対応する場合として,  $J|_M < 0$  かつ  $K|_M > 0$  のときは,

$$\frac{2}{9} I_{3R}^2 \left. \frac{\partial f}{\partial I_1} \right|_R + \frac{2}{3} I_{3R} \left. \frac{\partial f}{\partial I_2} \right|_R + \left. \frac{\partial f}{\partial I_3} \right|_R = 0, \quad I_{1R} = \frac{2}{27} I_{3R}^3, \quad I_{2R} = \frac{1}{3} I_{3R}^2$$

となる.

**ソフトモード：対称性が完全に破れている場合** 以上の議論から分かるように, 空間次元数  $d$  や独立な回転不変量  $I_a$  の選び方に関わらず一般に, 最も対称性の低い (伸長比  $\lambda_i$  が全て異なる) ネマティック相に対応する自由エネルギー極小では,  $I_a$  についての拘束条件が実効的でないため,

$$\frac{\partial f}{\partial I_a} = 0 \quad (a = 1, 2, \dots, d)$$

が成り立つ. このことから, この相におけるシア一線形弾性率の一部が零になることが示される. それを見るためには

$$I_1 = \det G, \quad I_a = \text{Tr} G^{d+1-a} \quad (a = 2, 3, \dots, d)$$

と取って置くと便利である. 空間的に一様な自由エネルギー極小  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_M = \sum_i \lambda_i \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}$  ( $\mathbf{e}_i$  は  $x_i$  軸の正の向きの単位ベクトル) を基準として変位と空間微分を  $\mathbf{u} = \mathbf{R} - \mathbf{r}_M$ ,  $\nabla = \partial/\partial \mathbf{r}_M$  と (この小節に限り) 再定義すると, 基準状態からの歪みに対する弾性自由エネルギーは

$$\delta F = \int d\mathbf{r}_M \left[ \sum_{a=1}^d \frac{\partial f}{\partial I_a} \delta I_a + \sum_{a=1}^d \sum_{b=1}^d \frac{\partial^2 f}{\partial I_a \partial I_b} \delta I_a \delta I_b + O((\nabla \mathbf{u})^3) \right], \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \delta I_1 &= \det G [\det(\mathbf{I} + \nabla \mathbf{u})]^2 \\ &= \det G \left[ \mathbf{I} + 2\nabla \cdot \mathbf{u} + (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 - (\partial_i u_j)(\partial_j u_i) + O((\nabla \mathbf{u})^3) \right], \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \delta I_a &= (d+1-a)(G^{d-a})_{ij} [G_{ik} \partial_k u_j + G_{jk} \partial_k u_i + G_{kl} (\partial_k u_i)(\partial_j u_l)] \\ &\quad (a = 2, 3, \dots, d), \end{aligned} \quad (37)$$

$$\mathbf{G} = \sum_i \lambda_i^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i. \quad (38)$$

と展開できる。ここで  $\partial f / \partial I_a = 0$  ( $\forall a$ ) であることを使うと、線形弾性自由エネルギーには  $\delta I_a$  の  $O(\nabla \mathbf{u})$  の項のみが寄与すると分かるが、このような項は全て  $\partial_1 u_1, \partial_2 u_2, \dots, \partial_d u_d$  の線形結合である。すなわち線形弾性自由エネルギーは

$$F = \int d\mathbf{r}_M \sum_{ij} B_{ij} (\partial_i u_i) (\partial_j u_j)$$

の形に書け、 $(\partial_1 u_2)^2$  や  $(\partial_2 u_1)(\partial_1 u_2)$  のような添字の交差した項は含まない。こうして零でない線形弾性率の個数は、対称テンソル  $B_{ij}$  の独立な成分数に等しく  $d(d+1)/2$  であると分かる。これは  $d$  次元斜方晶が持つ弾性定数の個数  $d^2$  と比べて  $d(d-1)/2$  だけ少ない。一般に  $(d-1)$  軸性ネマティック液晶ゲルは、架橋が行なわれたときの状態（相）によらず、 $d$  個の配向主軸に沿った座標の反転に対する不変性、すなわち  $d$  次元斜方晶の対称性を持っている。しかし等方相で架橋された液晶ゲルにおいては、対称性が自発的に破れたものであるために、斜方晶が持つシアー歪みモードの多くがソフト化するのである。

## 6 相分離によるパターン形成

### 6.1 リオトロピック液晶ゲルとその相分離

この節では前節で導入した有効非線形弾性モデルの応用として、2 相共存の問題を扱う。ゲルは溶媒を吸収して膨らんだ膨潤相と高分子濃度の高い収縮相との 2 相の間を転移するが、その際の体積変化率は大きいもので  $10^3$  倍にも達する。液晶ゲルについても最近、2 倍程度の体積変化を伴う相転移が観察されている [42]。液晶ゲルの相転移において特徴的なことは体積変化と液晶相転移による異方的な変形が同時に起こることである。網目を構成する高分子のみが液晶性を持つ場合、高分子の濃度が高いほど方向相関が形成されやすいから、収縮相がネマティック相、膨潤相が等方相に対応する。一方、溶媒も液晶性の分子から成っている場合、溶媒の液晶相転移が、網目の液晶成分との相互作用により異方的変形を誘起することも原理的には可能である。その場合には膨潤相がネマティック、共存する収縮相が等方相となる。

このような液晶相転移と体積相転移の結合については前述のアフィン変形モデルによる解析 [43, 44, 45] がある。ここでは空間的に不均一な系を記述するために、前節の非線形弾性論に基づいた現象論的な自由エネルギーを用いる。このモデルでは方向秩序を消去しているため、パラメータの数を大幅に減らすことができる。相分離ダイナミクスにおいて液晶配向のダイナミクスを独立自由度として扱わないでよいことの根拠として、ゲルにおける体積変化は網目を通り抜ける溶媒との摩擦によって遅くなることがある。一方、液晶の方向自由度は非保存量であり、保存量である密度に比して速い変数として消去できるだろう。相転移ダイナミクスの後期過程の記述に現象論的な自由エネルギー関数を用いることの正当性は大野らによる Cell Dynamical Systems [46] によって与えられている。そこでは、巾級数展開としての Ginzburg-Landau 自由エネルギーが使えないような強い非線形領域でも、

自由エネルギーの極小配置や秩序変数の対称性、動力学の種類（秩序変数の保存則の有無など）が正しく捉えられていれば、長時間で見た秩序構造の統計的性質がユニークに決まることが数値シミュレーションを用いて示されている。

## 6.2 モデル自由エネルギー

以下では 2 次元系を仮定する。まず空間的に一様な 1 相系の自由エネルギー  $f(I_1, I_2)$  を考えよう。基本不変量として前節と同様、 $I_1 = \lambda_1 \lambda_2$  及び  $I_2 = \frac{1}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2)$  を取る。 $I_1$  は膨潤比（変形後と変形前の体積の比）、 $I_2 - I_1 = \frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2)^2$  はシア変形の大きさを表す。変形前の状態 ( $I_1 = I_2 = 1$ ) からのずれ  $\delta I_i = I_i - 1$  を用いて  $f = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} C_{mn} (\delta I_1)^m (\delta I_2)^n$  ( $C_{mn}$  は定数) と展開する。2 次まで残して定数項を取り除けば、これは

$$f(I_1, I_2) = \nu_0 I_1 + \frac{\nu_1}{2} I_1^2 + \mu_0 I_2 + \mu_1 I_1 I_2 + \frac{\mu_2}{2} I_2^2 \quad (39)$$

の形に書き直せる。前の 2 項は膨潤比だけに依存するのに対し、後の 3 項はシア変形の寄与を含んでいる。係数  $\mu_0, \mu_1, \mu_2$  の物理的意味を見るため、まず極限  $-\nu_0 = \nu_1 \rightarrow \infty$  を考えよう。これは非圧縮性条件  $I_1 = 1$  を課すことに対応する。この拘束条件下で  $f = (\nu_0 + \nu_1/2) + (\mu_0 + \mu_1)I_2 + (\mu_2/2)I_2^2$  となるが、この関数は  $I_2 = -(\mu_0 + \mu_1)/\mu_2$  に極小を持つ。

次に  $f(I_1, I_2)$  が表現する相挙動を一般的な拘束条件  $I_1 \leq I_2$  の下で調べる。自由エネルギー極小  $M : (I_{1M}, I_{2M})$  が記述する相を決定するためには、有効シア弾性率

$$\mu_{\text{eff}}(I_1, I_2) = \frac{\partial f}{\partial I_2} = \mu_0 + \mu_1 I_1 + \mu_2 I_2 \quad (40)$$

を定義しておくると便利である。もし極小  $M$  が等方相を記述するのであれば、 $I_1 = I_2$  において  $I_1$  について  $f$  を最小化することで

$$I_{1M} = I_{2M} = -\frac{\nu_0 + \mu_0}{\nu_1 + \mu_1 + \mu_2} \equiv I_{\text{iso}}$$

を得る。しかしこの極小がシア変形に対して安定であるためには  $\mu_{\text{eff}} = \partial f / \partial I_2$  は  $M$  において正の値を持たなければならない。さもなくば系は、液晶相に対応する真の極小を区間  $I_1 < I_2$  に持つはずである。こうして等方相と液晶相の相境界は

$$\mu_{\text{eff}}(I_{\text{iso}}, I_{\text{iso}}) = 0$$

で決まる（2 次元系であるため相転移は連続的であることに注意する）。

次に相分離を考えよう。膨潤比（または密度）の違う 2 つの相の共存を記述するため、1 相系の自由エネルギー (39) における最初の 2 項を 2 重井戸ポテンシャルに置き換える。こうして次の（適当にスケールされた）モデル自由エネルギーを得る。

$$f(I_1, I_2) = (I_1 - I_A)^2 (I_1 - I_B)^2 + \mu_0 I_2 + \mu_1 I_1 I_2 + \frac{\mu_2}{2} I_2^2 \quad (I_A, I_B \text{ は定数}) \quad (41)$$

共存する 2 相の膨潤比およびシアー変形の大きさはこの自由エネルギーから決まるが、ここで再び  $I_1, I_2$  は変位の微分量であって独立変数ではないことに注意しなければならない。すなわちそれらの平衡値は、変位ベクトルに対する境界条件に依存して空間的に不均一で、いわゆる Maxwell 構築のように局所的な条件から決めることはできない。境界条件を考慮した大域的な解析は、簡単なジオメトリを持つ等方的なゲルの場合について関本・川崎 [47] が行なっている。しかしドメイン形状が系自身によって選ばれる相分離系については、歪みの平衡値を求めることは容易でない。そこでここでは、相挙動を分類するための大まかな指針として、自由エネルギー極小を用いる。 $I_1 - I_2$  平面で考えると、等方相に対応する 2 点  $A:(I_A, I_A)$  と  $B:(I_B, I_B)$  の直線  $\mu_{\text{eff}} = 0$  に対する配置によって、次の 4 つの場合がある (図 15 参照)。

(i)  $\mu_{\text{eff}}(A) > 0$  かつ  $\mu_{\text{eff}}(B) > 0$  の場合

A, B がそれぞれ収縮相, 膨潤相の自由エネルギー極小を与える (等方-等方相分離)

(ii)  $\mu_{\text{eff}}(A) < 0$  かつ  $\mu_{\text{eff}}(B) > 0$  の場合

A の代わりに 直線  $\mu_{\text{eff}} = 0$  上に極小が現れる (収縮ネマティック-膨潤等方相分離)

(iii)  $\mu_{\text{eff}}(A) > 0$  かつ  $\mu_{\text{eff}}(B) < 0$  の場合

B の代わりに 直線  $\mu_{\text{eff}} = 0$  上に極小が現れる (収縮等方-膨潤ネマティック相分離)

(iv)  $\mu_{\text{eff}}(A) < 0$  かつ  $\mu_{\text{eff}}(B) < 0$  の場合

極小は 2 つとも直線  $\mu_{\text{eff}} = 0$  上にある (ネマティック-ネマティック相分離)

自由エネルギー (41) は空間的に一様な歪みに対するものであり、相分離過程を記述するた

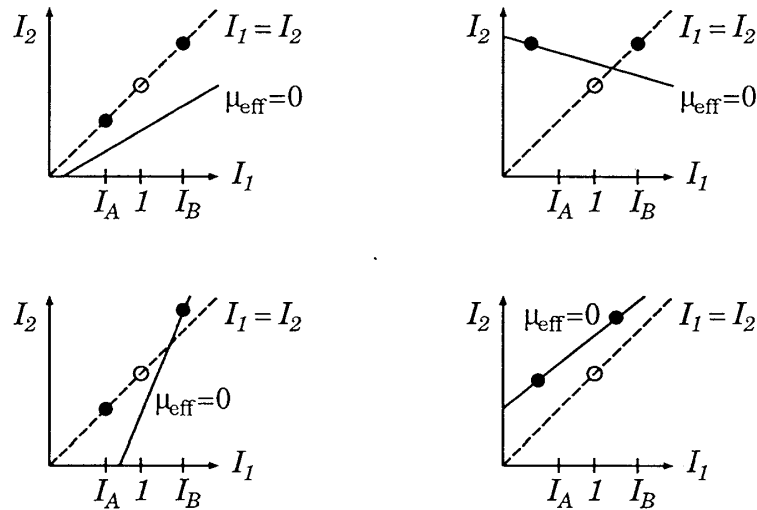


図 15: 自由エネルギー極小 (● で表示) の可能な配置. 左上: 等方-等方相分離, 右上: 収縮ネマティック-膨潤等方相分離, 左下: 収縮等方-膨潤ネマティック相分離, 右下: ネマティック-ネマティック相分離. ○ は初期状態 ( $I_1 = I_2 = 1$ ) を表す.

めには、ドメイン成長を駆動する界面自由エネルギーや配向秩序化を駆動する Frank 自由エネルギーに相当するものを付け加えなければならない。これは次のような空間勾配項で



表すことができる.

$$F_{grad} = \int d\mathbf{r} \left[ \frac{L}{2} (\nabla I_1)^2 + \frac{M}{2} (\nabla G)^2 \right]$$

第 1 項は密度勾配, 第 2 項は配向および密度の勾配に対するペナルティーである. ダイナミクスとして, 各点での速度が作用する力に比例するという局所的なルールを仮定する.

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta F}{\delta \mathbf{u}}$$

これは, 静止している溶媒の中をネットワークが弾性力を受けて動くという描像に対応する. 網目サイズを  $\xi$ , 溶媒の粘性率を  $\eta$  とするとカイネティック係数は  $\Gamma \sim \xi^2/\eta$  となる. 以上で定義される連続体モデルを用いて数値シミュレーションを行なった. 標準的なパラメータとして  $I_A = 0.6$ ,  $I_B = 1.5$ ,  $L = 0.2$ ,  $M = 0.05$ ,  $\nu_0 = 0.05$  を取り,  $\mu_0$  と  $\mu_1$  を変えることにより上記 (i)-(iv) のそれぞれの場合について相分離ダイナミクスを調べた. 格子サイズは  $256 \times 256$ , 周期境界条件を課し, 時間積分は Euler 法 ( $\Gamma = 0.15, \Delta t = 1$ ) で行なった.

### 6.3 ドメイン構造

まず最初に, 収縮相, 膨潤相ともに等方相の場合の結果を示す. この場合のシミュレーションは関本ら [48] により最初に行なわれた. 図 16 は今回のシミュレーションで得られた, ある時刻におけるドメイン構造を示す. このような泡状ドメイン構造の原因を理解するには,

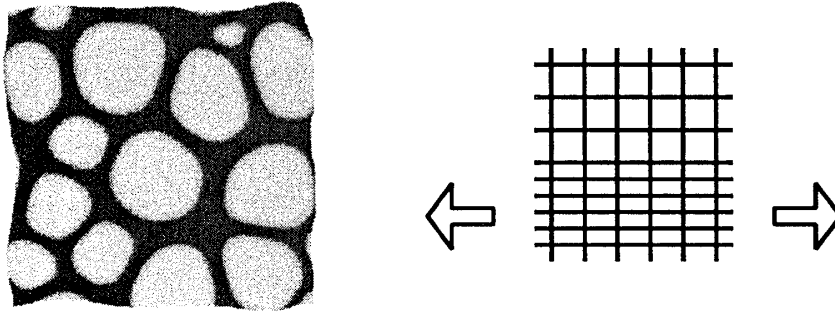


図 16: (左) 等方-等方相分離によって生じるドメイン構造 ( $\mu_0 = -0.05$ ,  $\nu_0 = 0.11$ ) [4]. グレースケールは膨潤比  $I_1$  に対応し, 収縮相は暗い色, 膨潤相は明るい色で示している. (右) 2 相界面の概念図. 網目は界面で連続でなければならぬため, 収縮相は界面に平行な張力を受けて引き伸ばされる.

収縮相と膨潤相の界面での歪みを考える必要がある. 図 16 (右) に示すように, 2 相界面において界面に平行な方向の歪みは連続でなければならない. したがって, 収縮相は界面に平行な張力を受けて伸びることになる. この張力によって泡状ドメインが力学的に支えられていると考えられる.

次に収縮相がネマティックである場合を考えよう. 有効シア弾性率  $\mu_{\text{eff}}$  が収縮相で負になる. パラメータ  $\mu_0$  の異なる値に対して, 相分離の後期過程におけるドメイン構造や有

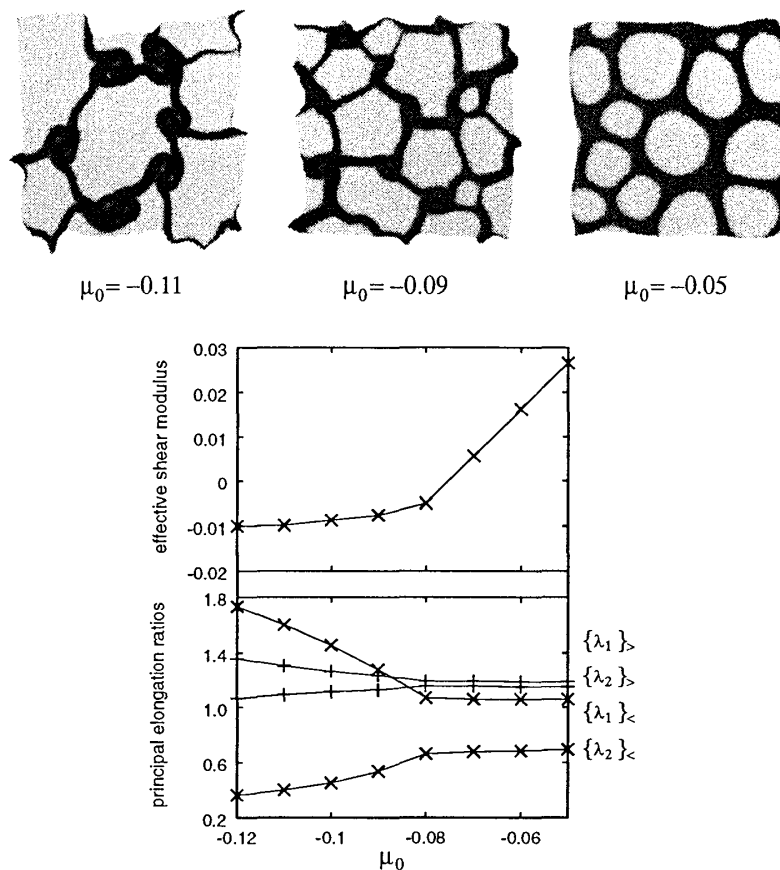


図 17:  $\mu_0$  を変えたときのドメイン構造（上），有効シア一弾性率（グラフ上段），および伸長主値（グラフ下段）の変化 [4]. 有効シア一弾性率は収縮相のドメイン全体で空間平均したもので， $\mu_1 < -0.076$  では収縮相はネマティック ( $\mu_{\text{eff}} < 0$ ) となる. 伸長主値は，大きい方  $\lambda_1$  と小さい方  $\lambda_2$  のそれぞれについて，収縮相で平均したもの  $\{\dots\}_>$  と膨潤相で平均したもの  $\{\dots\}_<$  を示している.

効シア一弾性率を比較したものを図 17 に示す. 収縮相における有効シア一弾性率（グラフ上段）は， $\mu_0 < \mu_c = -0.076$  で負になるが，これを境として収縮相での伸長主値（グラフ下段）のふるまいが変化する. すなわち  $\mu_0 > \mu_c$ （等方－等方相分離）では大小の主値  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  は  $\mu_0$  に依存しないが， $\mu_0 < \mu_c$ （ネマティック－等方相分離）では  $\mu_0$  が小さいほど  $\lambda_1$  は大きく， $\lambda_2$  は小さくなる. これは，等方－等方相分離では膨潤相との密度差によって異方的変形が生じているのに対し，ネマティック－等方相分離では膨潤相の状態に関係なく自発的に伸びが起きていることを反映する. 後者の場合のドメイン構造の時間発展を図 18（左）に示す. 最初に泡状構造が生じた後，泡の結節部で収縮相のドメインが巻き込まれ，回転腕状のパターンが生じていく様子が分かる. 回転腕の部分での変形を図 18（右）に示す. 収縮相内部では伸長主軸が相界面に斜めに傾いている部分が見られる. これらのことは次のように理解できる. 収縮ネマティック相の異方性が十分大きい場合，その膨潤比  $\lambda_1 \lambda_2$  は膨潤相での値より小さいにも関わらず，主伸長比  $\lambda_1$  は膨潤等方相における  $\lambda_1$  よりも大き

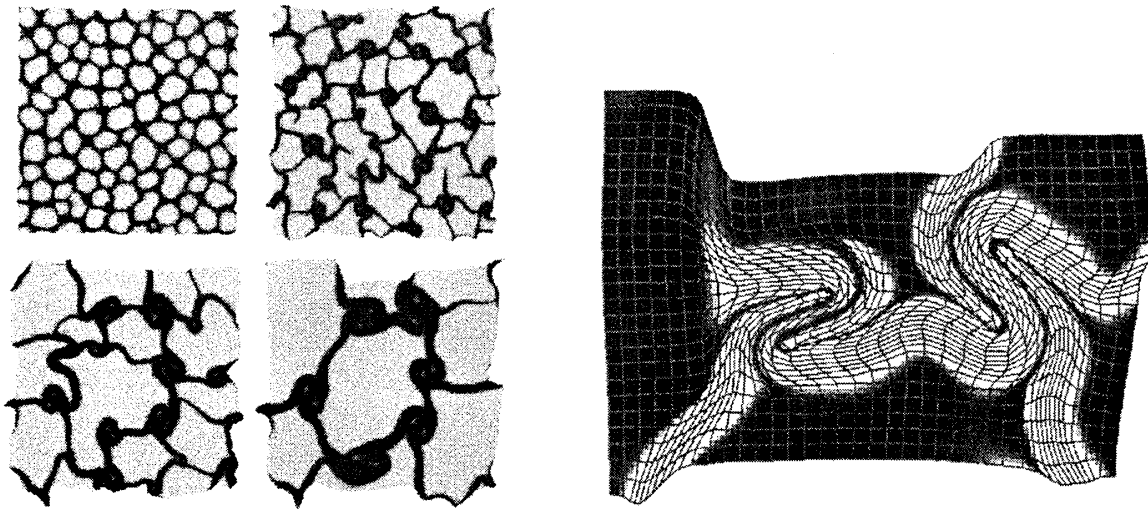


図 18: (左) 収縮ネマティック-膨潤等方相分離におけるドメイン構造（密度場）の時間発展 [4]. 左上から順に時刻  $t = 1, 4, 16, 64 \times 10^4$  における  $192 \times 192$  部分格子のスナップショットを示す. (右) 格子網目の変形及び Schlieren 偏光パターン [4].  $t = 64 \times 10^4$  における拡大図.

くなる. 一方,  $\lambda_2$  は収縮相の方が小さい. したがって, 2 相界面においては, 収縮相が界面に平行に伸びると界面を引き伸ばし, 垂直に伸びると界面を縮ませるような歪みの不整合が生じる (図 19). しかし, 界面に対して適当な角度をもって斜め方向に伸びれば, 界面方向に射影した伸び率は両相で連続となり, 不整合による弾性エネルギーの増加を防げる. したがって界面に対して収縮相の歪み主軸は斜めになる. このとき界面の法線に対して時計周りまたは反時計周りの傾きが可能である. 次に, 最初に生じた泡状ドメイン構造の結節部における応力を考えよう (図 19 右). 結節部においては, 各ドメインの自発的シアー変形が競合するが, 界面に対する傾き (時計周りまたは反時計周り) をそろえることで結節部が回転し, 応力を吸収することができる. こうして 1 相状態での自発的伸長は相分離構造での自発的トルクに変換され, 回転腕状のパターンを生む.

最後に収縮相が等方的, 膨潤相がネマティックの場合を考える. 相分離パターンの時間発展の様子を図 20 に示す. 収縮相は初め空間的に連結した構造を取るものの, やがてちぎれて液滴状となり, 最終的には膨潤相が連結的となった. このような液滴状のパターンは, 同じ体積比 (約 30:70) での液体-液体相分離においてしばしば見られるところである. これは界面における歪みを再び考えることによって, 次のように解釈されるだろう. 界面に平行な伸び率の不整合をなるべく小さくするため, 膨潤ネマティック相の伸び主軸は界面に対して垂直な方向を向こうとする. したがって, 液滴状の収縮相ドメインを含む構造の中では液晶配向は必然的に不均一である. すなわち膨潤相はポリドメイン配向状態にあるため, 収縮相ドメインが作り出すシアー応力をほとんど支えることができない. 液体的なドメイン構造はこのことに起因すると考えられる.

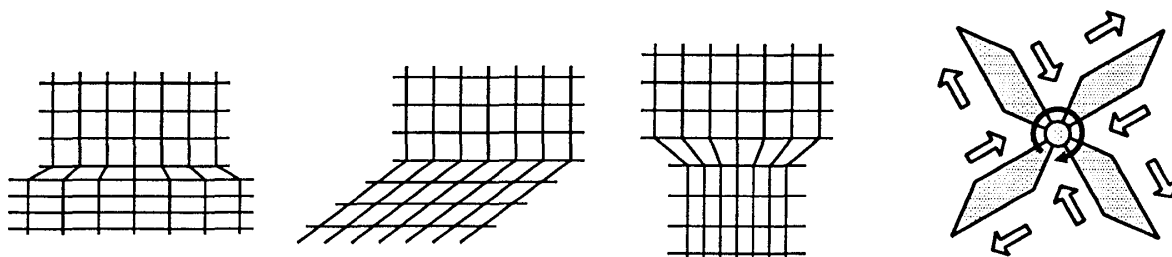


図 19: (左) 収縮ネマティック-膨潤等方相分離における 2 相界面の概念図. 左から順に, 収縮相の伸び主軸が界面に対して平行な場合, 斜めな場合, 垂直な場合を示す. 界面に平行な方向の歪みが 2 相で整合するのは, 適当な角度を持って斜めの場合である. (右) 泡状ドメインの結節点における自発トルクの模式図 [4]. ネマティック相の各ドメインは界面整合性のためシアー変形するが, 結節点では変形できないためトルクを生む.

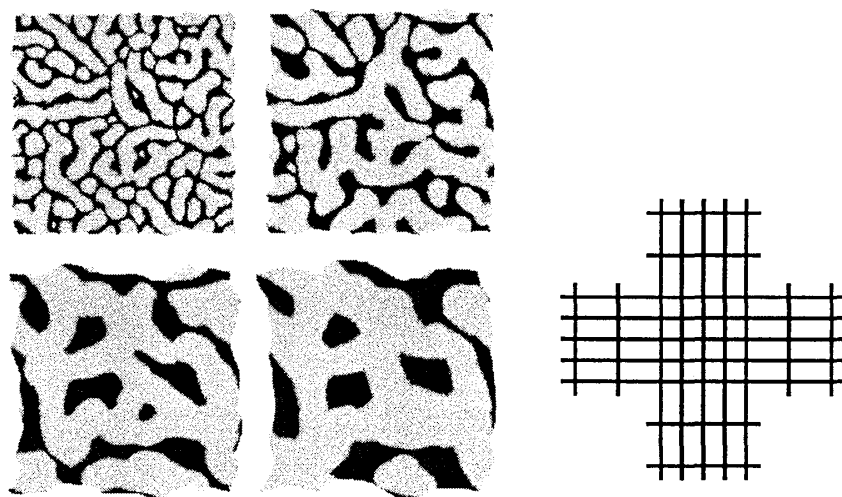


図 20: (左) 収縮等方-膨潤ネマティック相分離におけるドメイン構造の時間発展 [4]. 左上から順に時刻  $t = 1, 4, 16, 64 \times 10^4$  における密度場のスナップショット. (右) 界面における歪みの概念図 [4].

## 7 まとめ

液晶ゲルにおいては架橋状態の記憶というゲルの特性と長距離方向秩序という液晶の特性が相まって, 両者の中間に位置する新しいタイプの弾性を生み出す. すなわち等方相での架橋を記憶しつつネマティック液晶の対称性を帯びることでソフトな歪みモードが生じる. このソフトモードはゲルの生成プロセスの非平衡性を反映するランダム応力の作用を受けて不安定化し, 長距離方向秩序が破れる. その結果生じるポリドメイン状態では配向自由度を利用してドメイン間の歪みエネルギーを最小化するような相関構造を取る. ポリドメイン-モノドメイン転移において見られるソフト大変形は, ソフトモードの非線形領域への拡張と見ることができる. さらに相分離においては 2 相界面での歪みの不整合性がネマティック相の自発的シアー変形によって相殺される結果, 新奇なドメイン構造が生じると予

測される。

本稿ではネマティックゲルを例として取り上げたが、層状構造を取るスメクティック液晶ゲルやブロック共重合ポリマーゲルにおいても類似の弾性効果が生じると予想される。また、数理的に類似した問題として流動膜の曲げ弾性と結び付いた方向自由度がある。液晶秩序を持った界面活性剤膜のパターン形成が観察されており [49], 関連する解析 [50, 51] や数値シミュレーション [52] も行われつつある。さらに方向秩序と結びついた弾性という意味で類推を広げるならば、細胞膜骨格や皮膚などの生体力学においては繊維の配向による硬化がしなやかで強い力学特性（J 字型応力曲線）を実現する上で重要であることが認識されている [53]。これらの系についての解析は今後の課題としたい。

## 謝辞

本稿は筆者の学位論文 [18] を基にしています。学位論文の指導教官でありゲルや弾性体の相転移について多くをお教え頂いた小貫明先生ならびに本稿の執筆をお勧め頂いた早川尚男編集長に感謝致します。この研究の契機となる実験を行なわれた Eugene Terentjev 氏との議論は有益でした。

## 参考文献

- [1] N. Uchida and A. Onuki, *Europhys. Lett.* **45**, 341 (1999).
- [2] N. Uchida, *Phys. Rev. E* **60**, R13 (2000).
- [3] N. Uchida, *Phys. Rev. E* **62**, 5119 (2001).
- [4] N. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 025702 (2002).
- [5] L. Onsager, *Ann. NY. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- [6] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **13a**, 564 (1958); **14a**, 882 (1959); **15a**, 287 (1960).
- [7] P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**, 193 (1971).
- [8] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd Edition (Oxford University Press, Oxford, 1993).
- [9] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University, Ithaca, 1953).
- [10] A. E. H. Love, *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity* (fourth edition), (Cambridge University Press, Cambridge, 1927).

- [11] S. Alexander, J. Phys. (France) **45**, 1939 (1984); Physics Reports **296**, 65 (1998).
- [12] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Theory of Elasticity, 3rd Edition, (Pergamon, New York, 1986).
- [13] P. J. Flory, Trans. Faraday Soc. **56**, 722 (1960).
- [14] A. Onuki, in Space Time Organization in Macromolecular Fluids, edited by F. Tanaka, T. Ohta, and M. Doi (Springer, Berlin, 1989), p.94.
- [15] J. Bastide, L. Leibler and J. Prost, Macromolecules **23**, 1821 (1990).
- [16] A. Onuki, J. Phys. II (France) **2**, 45 (1992).
- [17] レビューとして A. Onuki, in Adv. Polym. Sci. **109**, Responsible Gels : Volume Transitions I, edited by K. Dušek (Springer, Berlin, 1993), p.63.
- [18] N. Uchida, “Elastic effects in disordered nematic liquid-crystalline gels” 学位論文 (京都大学, 2000).
- [19] P. G. de Gennes, C. R. Acad. Sci. B **281**, 101 (1975).
- [20] H. Finkelmann, H. J. Koch, and G. Rehage, Makromol. Chem. Rapid Commun. **2**, 317 (1981).
- [21] C. H. Legge, F. J. Davis, and G. R. Mitchell, J. Physique II **1**, 1253 (1991).
- [22] J. Küpfer and H. Finkelmann, Makromol. Chem. Rapid. Commun. **12**, 717.
- [23] S. M. Clarke, E. M. Terentjev, I. Kundler, and H. Finkelmann, Macromolecules **31**, 4862 (1998).
- [24] G. H. F. Bergmann, H. Finkelmann, V. Percec, and M. Zhao, Macromol. Rapid. Commun. **18**, 353 (1997).
- [25] E. R. Zubarev, R. V. Talroze, T. I. Yuranova, N. A. Plate, and H. Finkelmann, Macromolecules **31**, 3566 (1998).
- [26] S. M. Clarke and E. M. Terentjev, Phys. Rev. Lett. **81**, 4436 (1998).
- [27] S. M. Clarke, E. Nishikawa, H. Finkelmann, and E. M. Terentjev, Macromol. Chem. Phys. **198**, 3485 (1997).
- [28] E. M. Terentjev, <http://www.poco.phy.cam.ac.uk/~emt1000/pictures.html>
- [29] T. W. Stinson & J. D. Litser, Phys. Rev. Lett. **30**, 688 (1973).

- [30] A. ten Bosch and L. Varichon, *Macromol. Theor. Simul.* **3**, 533 (1994).
- [31] S. V. Fridrikh and E. M. Terentjev, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4661 (1997); *Phys. Rev. E.* **60**, 1847 (1999).
- [32] Y. Imry and S. -K. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1399 (1975).
- [33] B. Dieny and B. Barbara, *Phys. Rev. B* **41**, 11549 (1990).
- [34] M. J. P. Gingras and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **53**, 15193 (1996).
- [35] Y. -K. Yu, P. L. Taylor, and E. M. Terentjev, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 128 (1998).
- [36] M. Warner, K. P. Gelling, and T. A. Vilgis, *J. Chem. Phys.* **88**, 4008 (1988).
- [37] 液晶ゲルのアフィン変形理論のレビューは M. Warner and E. M. Terentjev, *Prog. Polym. Sci.* **21**, 853 (1996).
- [38] L. Golubović and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1082 (1989).
- [39] P. D. Olmsted, *J. Phys. II France* **4**, 2215 (1994).
- [40] 2 軸性ネマティックに対する解析は M. Warner and S. Kutter, *Phys. Rev. E* **65**, 051707 (2002).
- [41] T. C. Lubensky, R. Mukhopadhyay, Leo Radzihovsky, and X. Xing, *Phys. Rev. E* **66**, 011702 (2002).
- [42] K. Urayama, Y. Okuno, T. Kawamura, and S. Kohjiya, *Macromolecules* **35**, 4567 (2002); K. Urayama, Y. Okuno, T. Nakao, and S. Kohjiya, *J. Chem. Phys.* **118**, 2903 (2003).
- [43] M. Warner and X. J. Wang, *Macromolecules* **25**, 445 (1992); X. J. Wang and M. Warner, *Macromol. Theory Simul.* **6**, 37 (1997).
- [44] A. Matsuyama and T. Kato, *J. Chem. Phys.* **114**, 3817 (2001); **116**, 8182 (2002).
- [45] D. Lacoste, A. W. C. Lau, and T. C. Lubensky, *Eur. Phys. J. E* **8**, 403 (2002).
- [46] Y. Oono and S. Puri, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 836 (1987).
- [47] K. Sekimoto and K. Kawasaki, *Physica* **154A**, 384 (1989).
- [48] K. Sekimoto, N. Suematsu, and K. Kawasaki, *Phys. Rev. A* **39**, 4912 (1989).

- [49] R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, and F. C. MacKintosh, *Nature* **399**, 566 (1999).
- [50] J. V. Selinger, F. C. MacKintosh, J. M. Schnur, *Phys. Rev. E* **53**, 3804 (1996).
- [51] J. B. Fournier and P. Galatola, *J. Phys. II* **7**, 1509 (1997).
- [52] N. Uchida, *Phys. Rev. E* **66**, 040902 (2002).
- [53] 例えば J. E. Gordon, “Structures, or why things don’t fall down”, (Plenum Press, New York, 1978).